

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 2 月 19 日 (19.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/014138 A1(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: A01N 43/80, 43/82, 37/40, 41/10,  
43/40, 43/50, 43/653, 43/70, 43/88, 43/90, 47/36, 57/20

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010073

(22) 国際出願日: 2003 年 8 月 7 日 (07.08.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-230028 2002 年 8 月 7 日 (07.08.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): クミアイ化学工業株式会社 (KUMIAI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒110-8782 東京都台東区池之端 1 丁目 4 番 2 6 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高橋 智 (TAKAHASHI, Satoru) [JP/JP]; 〒110-8782 東京都台東区池之端 1 丁目 4 番 2 6 号 クミアイ化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 上野 良平 (UENO, Ryohei) [JP/JP]; 〒

110-8782 東京都台東区池之端 1 丁目 4 番 2 6 号 クミアイ化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 山地 充洋 (YAMAJI, Yoshihiro) [JP/JP]; 〒110-8782 東京都台東区池之端 1 丁目 4 番 2 6 号 クミアイ化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 藤波 周 (FUJINAMI, Makoto) [JP/JP]; 〒110-8782 東京都台東区池之端 1 丁目 4 番 2 6 号 クミアイ化学工業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町 3 8 番地 鳥本鋼業ビル Tokyo (JP).

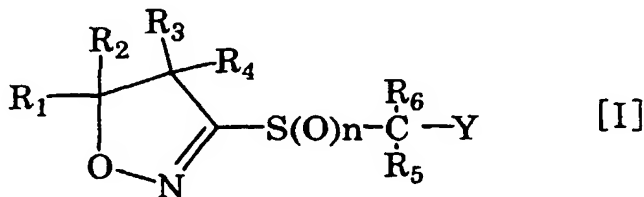
(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

/続葉有/

(54) Title: HERBICIDE COMPOSITIONS

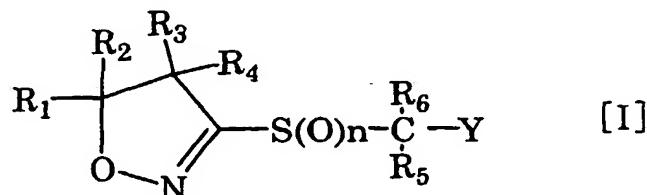
(54) 発明の名称: 除草剤組成物



(57) Abstract: Herbicide compositions characterized by containing as the active ingredients both an isoxazoline derivative represented by the general formula [I] (wherein R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup> are each as defined in the description) or a salt thereof and at least one compound selected from group A.

(57) 要約:

一般式 [I] で示されるイソオキサゾリン誘導体又はその塩と、[A群] から選ばれ一種以上の化合物とを有効成分として含有することを特徴とする除草剤組成物。(式中のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は、本文中に定義される。)





OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

## 明 細 書

## 除草剤組成物

## 技術分野

本発明は、除草性組成物に関するものである。

## 背景技術

長年にわたる除草剤の研究開発の中から多種多様な薬剤が実用化され、これら除草剤は、雑草防除作業の省力化や農園芸用作物の生産性向上に寄与してきた。しかし、今日においても、より優れた除草特性を有する新規薬剤の開発が要望されている。

有用作物に対して使用される除草剤は、土壌または茎葉に施用し、低薬量で十分な除草効果を示し、しかも作物・雑草間に高い選択性を発揮する薬剤であることが望まれる。

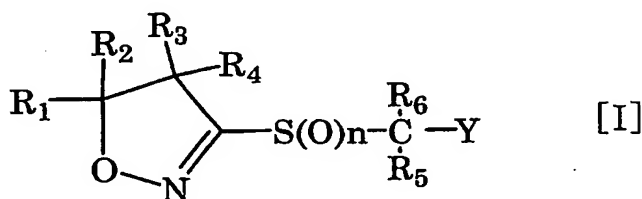
## 発明の開示

本発明除草性組成物の一つの活性成分である式〔I〕で表されるイソオキサゾリン化合物は、イネ、コムギ、オオムギ、トウモロコシ、グレインソルガム、ダイズ、ワタ、テンサイ、芝、果樹等に安全で、それ自体で優れた除草効果を有している。

本発明者らは、式〔I〕で表されるイソオキサゾリン誘導体に、A群に示した除草剤の一種以上を所定の割合で混合することにより、それぞれの除草効果が単に相加的に得られるのみならず、相乗的殺草効果が現れることを見出した。すなわち、二種以上の薬剤の併用により、各単剤による除草適用範囲に比べ除草スペクトラムが拡大されると同時に除草効果が早期に達成され、効果も持続し、さらに単品使用薬量より低薬量で十分な効果を発揮するとともに、イネ、コムギ、オオムギ、トウモロコシ、グレインソルガム、ダイズ、ワタ、テンサイ、芝、果樹等に対する安全性も確保され、1回の処理で十分な除草効果を発揮することを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明は以下の要旨を有することを特徴とするものである。

1. 一般式〔I〕で示されるイソオキサゾリン誘導体又はその塩と、〔A群〕から選ばれる一種以上の化合物とを有効成分として含有することを特徴とする除草剤組成物。



〔式中、

R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、独立して、水素原子、C1～C10アルキル基、C3～C8シクロアルキル基又はC3～C8シクロアルキルC1～C3アルキル基を示すか、或いはR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とが一緒になって、これらの結合した炭素原子と共にC3～C7のスピロ環を示し、

R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、独立して、水素原子、C1～C10アルキル基又はC3～C8シクロアルキル基を示すか、或いはR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>とが一緒になって、これらの結合した炭素原子と共にC3～C7のスピロ環を示し、さらにR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>はこれらの結合した炭素原子と共に5～8員環を形成することもでき、

R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は、独立して、水素原子又はC1～C10アルキル基を示し、

Yは窒素原子、酸素原子及び硫黄原子より選択される任意のヘテロ原子を有する5～6員の芳香族ヘテロ環基又は芳香族ヘテロ縮合環基を示し、これらのヘテロ環基は置換基群 $\alpha$ より選択される、0～6個の同一又は相異なる基で置換されていてもよく、又、隣接したアルキル基同士、アルコキシ基同士、アルキル基とアルコキシ基、アルキル基とアルキルチオ基、アルキル基とアルキルスルホニル基、アルキル基とモノアルキルアミノ基又はアルキル基とジアルキルアミノ基が2個結合して1～4個のハロゲン原子で置換されてもよい5～8員環を形成されていてもよく、又、これらのヘテロ環基のヘテロ原子が窒素原子の時は酸化されてN<sup>+</sup>-オキシドになってもよく、

nは0～2の整数を示す。

「置換基群 $\alpha$ 」

水酸基、チオール基、ハロゲン原子、C1～C10アルキル基、置換基群 $\beta$ より選択される任意の基でモノ置換されたC1～C10アルキル基、C1～C4ハロアルキル基、C3～C8シクロアルキル基、C1～C10アルコキシ基、置換基群 $\gamma$ より選択される任意の基でモノ置換されたC1～C10アルコキシ基、C1～C4ハロアルコキシ基、C3～C8シクロアルキルオキシ基、C3～C8シクロアルキルC1～C3アルキルオキシ基、C1～C10アルキルチオ基、置換基群 $\gamma$ より選択される任意の基でモノ置換されたC1～C10アルキルチオ基、C1～C4ハロアルキルチオ基、C2～C6アルケニル基、C2～C6アルケニルオキシ基、C2～C6アルキニル基、C2～C6アルキニルオキシ基、C1～C10アルキルスルフィニル基、置換基群 $\gamma$ より選択される任意の基でモノ置換されたC1～C10アルキルスルフィニル基、C1～C10アルキルスルホニル基、置換基群 $\gamma$ より選択される任意の基でモノ置換されたC1～C10アルキルスルホニル基、C1～C4ハロアルキルスルホニル基、C1～C10アルキルスルホニルオキシ基、C1～C4ハロアルキルスルホニルオキシ基、置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよいフェノキシ基、置換されていてもよいフェニルチオ基、置換されていてもよい芳香族ヘテロ環基、置換されていてもよい芳香族ヘテロ環オキシ基、置換されていてもよい芳香族ヘテロ環チオ基、置換されていてもよいフェニルスルフィニル基、置換されていてもよいフェニルスルホニル基、置換されていてもよい芳香族ヘテロ環スルホニル基、置換されていてもよいフェニルスルホニルオキシ基、アシル基、C1～C4ハロアルキルカルボニル基、置換されていてもよいベンジルカルボニル基、置換されていてもよいベンゾイル基、カルボキシ基、C1～C10アルコキシカル



ポニル基、置換されていてもよいベンジルオキシカルボニル基、置換されていてもよいフェノキシカルボニル基、シアノ基、カルバモイル基（該基の窒素原子は同一又は異なって、C1～C10アルキル基又は置換されていてもよいフェニル基で置換されていてもよい。）、C1～C6アシルオキシ基、C1～C4ハロアルキルカルボニルオキシ基、置換されていてもよいベンジルカルボニルオキシ基、置換されていてもよいベンゾイルオキシ基、ニトロ基、アミノ基（該基の窒素原子は同一又は異なって、C1～C10アルキル基、置換されていてもよいフェニル基、C1～C6アシル基、C1～C4ハロアルキルカルボニル基、置換されていてもよいベンジルカルボニル基、置換されていてもよいベンゾイル基、C1～C10アルキルスルホニル基、C1～C4ハロアルキルスルホニル基、置換されていてもよいベンジルスルホニル基又は置換されていてもよいフェニルスルホニル基で置換されていてもよい。）

「置換基群β」

水酸基、C3～C8シクロアルキル基（該基はハロゲン原子又はアルキル基で置換されてもよい）、C1～C10アルコキシ基、C1～C10アルキルチオ基、C1～C10アルキルスルホニル基、C1～C10アルコキシカルボニル基、C2～C6ハロアルケニル基、アミノ基（該基の窒素原子は同一又は異なって、C1～C10アルキル基、C1～C6アシル基、C1～C4ハロアルキルカルボニル基、C1～C10アルキルスルホニル基、C1～C4ハロアルキルスルホニル基で置換されていてもよい）、カルバモイル基（該基の窒素原子は同一又は異なって、C1～C10アルキル基で置換されていてもよい）、C1～C6アシル基、C1～C4ハロアルキルカルボニル基、C1～C10アルコキシイミノ基、シアノ基、置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよいフェノキシ基

「置換基群γ」

C1～C10アルコキシカルボニル基、置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよい芳香族ヘテロ環基、シアノ基、カルバモイル基（該基の窒素原子は同一又は異なって、C1～C10アルキル基で置換されていてもよい。）]で示されるイソオキサゾリン誘導体又はその塩と、A群から選ばれる一種以上の化合物とを有効成分として含有することを特徴とする除草剤組成物。

〔A群〕

アトラジン、シマジン、シアナジン、イソキサフルトール、メソトリオン、フルメツラム、イマゼタピル、イマザピル、ジカンバ、クロピラリド、プロスルフロン、ハロスルフロン・メチル、リムスルフロン、ベンタゾン、カルフェントラゾン・エチル、メトリブジン、チフェンスルフロン・メチル、ニコスルフロン、プリミスルフロン、クロランスラム・メチル、グルホシネート、グリホセート、スルホセート、ペンディメタリン、リニュロン、プロメトリン、ジフルフェニカン、フルミオキサジン、及びメトラクロール。

2. イソオキサゾリン誘導体又はその塩が、一般式〔1〕において、0～6個の同一又は相異なる基で置換されていてもよいヘテロ環上の置換基群αが、水酸基、ハロゲン原子、C1～C10アルキル基、置換基群βより選択される任意の基でモノ置換されたC1～C10アルキル基、C1～C4ハロアルキル基、C3～C8シクロアルキル基、C1～C10

アルコキシ基、置換基群 $\gamma$ より選択される任意の基でモノ置換されたC1～C10アルコキシ基、C1～C4ハロアルコキシ基、C3～C8シクロアルキルオキシ基、C3～C8シクロアルキルC1～C3アルキルオキシ基、C1～C10アルキルチオ基、置換基群 $\gamma$ より選択される任意の基でモノ置換されたC1～C10アルキルチオ基、C1～C4ハロアルキルチオ基、C2～C6アルケニル基、C2～C6アルケニルオキシ基、C2～C6アルキニル基、C2～C6アルキニルオキシ基、C1～C10アルキルスルホニル基、C1～C4ハロアルキルスルホニル基、置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよいフェノキシ基、

置換されていてもよいフェニルチオ基、置換されていてもよい芳香族ヘテロ環基、置換されていてもよい芳香族ヘテロ環オキシ基、置換されていてもよい芳香族ヘテロ環チオ基、置換されていてもよいフェニルスルホニル基、置換されていてもよい芳香族ヘテロ環スルホニル基、C1～C6アシル基、C1～C4ハロアルキルカルボニル基、置換されていてもよいベンジルカルボニル基、置換されていてもよいベンゾイル基、カルボキシ基、C1～C10アルコキシカルボニル基、シアノ基、カルバモイル基（該基の窒素原子は同一又は異なって、C1～C10アルキル基又は置換されていてもよいフェニル基で置換されていてもよい。）、ニトロ基、アミノ基（該基の窒素原子は同一又は異なって、C1～C10アルキル基、置換されていてもよいフェニル基、C1～C6アシル基、C1～C4ハロアルキルカルボニル基、置換されていてもよいベンジルカルボニル基、置換されてい

いてもよいベンゾイル基、C1～C10アルキルスルホニル基、C1～C4ハロアルキルスルホニル基、置換されていてもよいベンジルスルホニル基又は置換されていてもよいフェニルスルホニル基で置換されていてもよい。）であるか、或いは隣接したアルキル基同士、アルコキシ基同士、アルキル基とアルコキシ基、アルキル基とアルキルチオ基、アルキル基とアルキルスルホニル基、アルキル基とモノアルキルアミノ基又はアルキル基とジアルキルアミノ基が2個結合して1～4個のハロゲン原子で置換されてもよい5～8員環を形成されていてもよい、上記1に記載の除草剤組成物。

3. イソオキサゾリン誘導体又はその塩が、一般式[1]において、0～6個の同一又は相異なる基で置換されていてもよいヘテロ環上の置換基群 $\alpha$ がハロゲン原子、C1～C10アルキル基、C1～C4ハロアルキル基、C1～C10アルコキシC1～C3アルキル基、C3～C8シクロアルキル基（該基はハロゲン原子又はアルキル基で置換されてもよい）、C1～C10アルコキシ基、C1～C4ハロアルコキシ基、C3～C8シクロアルキルC1～C3アルキルオキシ基、置換されていてもよいフェノキシ基、C1～C10アルキルチオ基、C1～C10アルキルスルホニル基、アシル基、C1～C4ハロアルキルカルボニル基、C1～C10アルコキシカルボニル基、シアノ基又はカルバモイル基（該基の窒素原子は同一又は異なってC1～C10アルキル基で置換されていてもよい）である、上記2に記載の除草剤組成物。

4. イソオキサゾリン誘導体又はその塩が、一般式[1]において、 $R^1$ 及び $R^2$ が、同一又は異なってメチル基もしくはエチル基、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 及び $R^6$ が水素原子である、上記1、2又は3に記載の除草剤組成物。

5. イソオキサゾリン誘導体又はその塩が、一般式〔1〕において、Yが窒素原子、酸素原子及び硫黄原子より選択される任意のヘテロ原子を有する5員環又は6員環の芳香族ヘテロ環基である、上記1、2、3又は4に記載の除草剤組成物。

6. イソオキサゾリン誘導体又はその塩が、一般式〔1〕において、Yがチエニル基、ピラゾリル基、イソキサゾリル基、イソチアゾリル基、ピリジル基又はピリミジニル基である、上記5に記載の除草剤組成物。

7. イソオキサゾリン誘導体又はその塩が、一般式〔1〕において、Yがチオフェン-3-イル基、ピラゾール-4-イル基、ピラゾール-5-イル基、イソオキサゾール-4-イル基、イソチアゾール-4-イル基、ピリジン-3-イル基又はピリミジン-5-イル基である、上記6に記載の除草剤組成物。

8. イソオキサゾリン誘導体又はその塩が、一般式〔1〕において、Yがチオフェン-3-イル基で、置換基群 $\alpha$ がチオフェン環の2及び4位に必ず置換した、上記7に記載の除草剤組成物。

9. イソオキサゾリン誘導体又はその塩が、一般式〔1〕において、Yがピラゾール-4-イル基で、置換基群 $\alpha$ がピラゾール環の3及び5位に、さらに1位に水素原子、C1~C10アルキル基、置換基群 $\beta$ より選択される任意の基でモノ置換されたC1~C10アルキル基、C1~C4ハロアルキル基、C3~C8シクロアルキル基、C2~C6アルケニル基、C2~C6アルキニル基、C1~C10アルキルスルフィニル基、C1~C10アルキルスルホニル基、置換基群 $\gamma$ より選択される任意の基でモノ置換されたC1~C10アルキルスルホニル基、C1~C4ハロアルキルスルホニル基、置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよい芳香族ヘテロ環基、置換されていてもよいフェニルスルホニル基、置換置換されていてもよい芳香族ヘテロ環スルホニル基、アシル基、C1~C4ハロアルキルカルボニル基、置換されていてもよいベンジルカルボニル基、置換されていてもよいベンゾイル基、C1~C10アルコキシカルボニル基、置換されていてもよいベンジルオキシカルボニル基、置換されていてもよいフェノキシカルボニル基、カルバモイル基（該基の窒素原子は同一又は異なって、C1~C10アルキル基又は置換されていてもよいフェニル基で置換されていてもよい）、アミノ基（該基の窒素原子は同一又は異なって、C1~C10アルキル基、置換されていてもよいフェニル基、アシル基、C1~C4ハロアルキルカルボニル基、置換されていてもよいベンジルカルボニル基、置換されていてもよいベンゾイル基、C1~C10アルキルスルホニル基、C1~C4ハロアルキルスルホニル基、置換されていてもよいベンジルスルホニル基又は置換されていてもよいフェニルスルホニル基で置換されていてもよい）が必ず置換した、上記7に記載の除草剤組成物。

10. イソオキサゾリン誘導体又はその塩が、一般式〔1〕において、Yがピラゾール-5-イル基で、置換基群 $\alpha$ がピラゾール環の4位に、さらに1位に水素原子、C1~C10アルキル基、置換基群 $\beta$ より選択される任意の基でモノ置換されたC1~C10アルキル基、C1~C4ハロアルキル基、C3~C8シクロアルキル基、C2~C6アルケニル基、C2~C6アルキニル基、C1~C10アルキルスルフィニル基、C1~C10アルキルスルホニル基、置換基群 $\gamma$ より選択される任意の基でモノ置換されたC1~C10アルキルス

ルホニル基、C1～C4ハロアルキルスルホニル基、置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよい芳香族ヘテロ環基、置換されていてもよいフェニルスルホニル基、置換されていてもよい芳香族ヘテロ環スルホニル基、アシル基、C1～C4ハロアルキルカルボニル基、置換されていてもよいベンジルカルボニル基、置換されていてもよいベンゾイル基、C1～C10アルコキシカルボニル基、置換されていてもよいベンジルオキシカルボニル基、置換されていてもよいフェノキシカルボニル基、カルバモイル基（該基の窒素

原子は同一又は異なって、C1～C10アルキル基又は置換されていてもよいフェニル基で置換されていてもよい）、アミノ基（該基の窒素原子は同一又は異なって、C1～C10アルキル基、置換されていてもよいフェニル基、アシル基、C1～C4ハロアルキルカルボニル基、置換されていてもよいベンジルカルボニル基、置換されていてもよいベンゾイル基、C1～C10アルキルスルホニル基、C1～C4ハロアルキルスルホニル基、置換されていてもよいベンジルスルホニル基又は置換されていてもよいフェニルスルホニル基で置換されていてもよい）が必ず置換した、上記7に記載の除草剤組成物。

11. イソオキサゾリン誘導体又はその塩が、一般式[1]において、Yがイソオキサゾール-4-イル基で、置換基群 $\alpha$ がイソオキサゾール環の3位及び5位に必ず置換した、上記7に記載の除草剤組成物。

12. イソオキサゾリン誘導体又はその塩が、一般式[1]において、Yがイソチアゾール-4-イル基で、置換基群 $\alpha$ がイソチアゾール環の3位及び5位に必ず置換した、上記7に記載の除草剤組成物。

13. イソオキサゾリン誘導体又はその塩が、一般式[1]において、Yがピリジン-3-イル基で、置換基群 $\alpha$ がピリジン環の2位及び4位に必ず置換した、上記7に記載の除草剤組成物。

14. イソオキサゾリン誘導体又はその塩が、一般式[1]において、Yがピリミジン-5-イル基で、置換基群 $\alpha$ がピリミジン環の4位及び6位に必ず置換した、上記7に記載の除草剤組成物。

15. イソオキサゾリン誘導体又はその塩が、一般式[1]において、nが2の整数である、上記1～14のいずれかに記載の除草剤組成物。

16. [A群]の化合物が、アトラジン、シアナジン、シマジン、及びプロメトリンからなる群から選ばれる少なくとも1種である、上記1～14のいずれかに記載の除草剤組成物。

17. [A群]の化合物が、グリホサート、グルホシネート、リニュロン、及びフルメツラムからなる群から選ばれる少なくとも1種である、上記1～14のいずれかに記載の除草剤組成物。

18. イソオキサゾリン誘導体又はその塩が、請求項9に記載の化合物であり、かつ[A群]の化合物が、アトラジン、シアナジン、シマジン、プロメトリン、グリホサート、グルホシネート、リニュロン、フルメツラム、メトリブジン、イソキサフルトール、メソトリオン、ジフルフェニカン、ペンディメタリン及びフルミオキサジンからなる群から選ばれる少なくとも1種である除草剤組成物。

19. イソオキサゾリン誘導体又はその塩が、上記9に記載の化合物であり、かつ [A群] の化合物が、アトラジン、シアナジン、シマジン、及びプロメトリンからなる群から選ばれる少なくとも1種である除草剤組成物。

20. イソオキサゾリン誘導体又はその塩が、上記9に記載の化合物であり、かつ [A群] の化合物が、グリホサート、グルホシネート、リニュロン、及びフルメツラムからなる群から選ばれる少なくとも1種である除草剤組成物。

21. 式 [I] で表されるイソオキサゾリン誘導体又はその塩の1重量部に対して、A群に示した化合物の一種以上が0.001~100重量部含有される、上記1~20に記載の除草剤組成物。

22. 式 [I] で表されるイソオキサゾリン誘導体又はその塩と、A群より選ばれる少なくとも1種の化合物との合計量として0.5~90重量%含有する製剤で施用される、上記1~21に記載の除草剤組成物。

なお、本明細書において、用いられる用語の定義を以下に示す。

C1~C10等の表記は、この場合ではこれに続く置換基の炭素数が、1~10であることを示している。

ハロゲン原子とは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を示す。

C1~C10アルキル基とは、特に限定しない限り、炭素数が1~10の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基を示し、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、3,3-ジメチルブチル基、ヘプチル基、又はオクチル基等を挙げることができる。

C3~C8シクロアルキル基とは、炭素数が3~8のシクロアルキル基を示し、例えばシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、又はシクロヘキシル基等を挙げることができる。

C3~C8シクロアルキルC1~C3アルキル基（該基はハロゲン原子又はアルキル基で置換されてもよい）とは、特に限定しない限り同一又は異なって、ハロゲン原子1~4又はC1~C3アルキル基で置換されてもよいC3~C8シクロアルキル基により置換されたC1~C3アルキル基を示し、例えばシクロプロピルメチル基、1-シクロプロピルエチル基、2-シクロプロピルエチル基、1-シクロプロピルプロピル基、2-シクロプロピルプロピル基、3-シクロプロピルプロピル基、シクロブチルメチル基、シクロペンチルメチル基、シクロヘキシルメチル基、2-クロロシクロプロピルメチル基、2,2-ジクロロシクロプロピルメチル基、2-フルオロシクロプロピルメチル基、2,2-ジフルオロシクロプロピルメチル基、2-メチルシクロプロピルメチル基、2,2-ジメチルシクロプロピルメチル基、又は2-メチルシクロプロピルエチル基等を挙げることができる。

C3~C8シクロアルキルC1~C3アルキル基とは、炭素数が3~8のシクロアルキル基により置換された炭素数1~3のアルキル基を示し、例えばシクロプロピルメチル基、1-シクロプロピルエチル基、2-シクロプロピルエチル基、1-シクロプロピル

ロピル基、2-シクロプロピルプロピル基、3-シクロプロピルプロピル基、シクロブチルメチル基、シクロペンチルメチル基、又はシクロヘキシルメチル基等を挙げることができる。

C1~C4ハロアルキル基とは、特に限定しない限り、同一又は異なって、ハロゲン原子1~9で置換されている炭素数が1~4の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を示し、例えばフルオロメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2,2-ジフルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、又はペンタフルオロエチル基等を挙げることができる。

C2~C6アルケニル基とは、炭素数が2~6の直鎖又は分岐鎖のアルケニル基を示し、例えばエテニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、又は2-ペンテニル基等を挙げることができる。

C2~C6アルキニル基とは、炭素数が2~6の直鎖又は分岐鎖のアルキニル基を示し、例えばエチニル基、2-プロピニル基、1-メチル-2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、又は2-メチル-3-ブチニル基等を挙げることができる。

C2~C6ハロアルケニル基とは、特に限定しない限り、同一又は異なって、ハロゲン原子1~4で置換されている炭素数が2~6の直鎖又は分岐鎖のアルケニル基を示し、例えば3-クロロ-2-プロペニル基、又は2-クロロ-2-プロペニル基等を挙げることができる。

C1~C10アルコキシ基とは、アルキル部分が上記の意味である（アルキル）-O-基を示し、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、tert-ブトキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、又はイソブトキシ基等を挙げることができる。

C1~C4ハロアルコキシ基とは、ハロアルキル部分が上記の意味である（ハロアルキル）-O-基を示し、例えばジフルオロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、2,2-ジフルオロエトキシ基、又は2,2,2-トリフルオロエトキシ基等を挙げることができる。

C3~C8シクロアルキルオキシ基とは、シクロアルキル部分が上記の意味である（シクロアルキル）-O-基を示し、例えばシクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、又はシクロヘキシルオキシ基等を挙げることができる。

C3~C8シクロアルキルC1~C3アルキルオキシ基とは、シクロアルキルアルキル部分が上記の意味である（シクロアルキルアルキル）-O-基を示し、例えばシクロプロピルメトキシ基、1-シクロプロピルエトキシ基、2-シクロプロピルエトキシ基、1-シクロプロピルプロポキシ基、2-シクロプロピルプロポキシ基、3-シクロプロピルプロポキシ基、シクロブチルメトキシ基、シクロペンチルメトキシ基、又はシクロヘキシルメトキシ基等を挙げることができる。

C2~C6アルケニルオキシ基及びC2~C6アルキニルオキシ基とは、アルケニル又はアルキニル部分が上記の意味である（アルケニル）-O-基、（アルキニル）-O-基を示し、例えば2-プロペニルオキシ基、又は2-プロピニルオキシ基等を挙げること

ができる。

C1～C10アルコキシイミノ基とは、アルコキシ部分が上記の意味である（アルコキシ）-N=基を示し、例えばメトキシイミノ基又はエトキシイミノ基等を挙げることができる。

C1～C10アルキルチオ基、C1～C10アルキルスルフィニル基及びC1～C10アルキルスルホニル基とは、アルキル部分が上記の意味である（アルキル）-S-基、（アルキル）-SO-基、（アルキル）-SO<sub>2</sub>-基を示し、例えばメチルチオ基、エチルチオ基、n-プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、メチルスルフィニル基、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、n-プロピルスルホニル基、又はイソプロピルスルホニル基等を挙げることができる。

C1～C10アルキルスルホニルオキシ基とは、アルキルスルホニル部分が上記の意味である（アルキルスルホニル）-O-基を示し、例えばメチルスルホニルオキシ基又はエチルスルホニルオキシ基等を挙げることができる。

C1～C10アルコキシカルボニル基とは、アルコキシ部分が上記の意味である（アルコキシ）-CO-基を示し、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニル基、又はイソプロポキシカルボニル基等を挙げることができる。

C1～C6アシル基とは、炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族アシル基を示し、例えばホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、イソプロピオニル基、ブチリル基、又はピバロイル基等を挙げることができる。

C1～C10アシルオキシ基とは、アシル部分が上記の意味である（アシル）-O-基、を示し、例えばアセトキシ基、プロピオニルオキシ基、イソプロピオニルオキシ基、又はピバロイルオキシ基等を挙げることができる。

C1～C4ハロアルキルカルボニル基、C1～C4ハロアルキルチオ基及びC1～C4ハロアルキルスルホニル基とは、ハロアルキル部分が上記の意味である（ハロアルキル）-CO-基、（ハロアルキル）-S-基、（ハロアルキル）-SO<sub>2</sub>-基を示し、例えばクロロアセチル基、トリフルオロアセチル基、ペンタフルオロプロピオニル基、ジフルオロメチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基、クロロメチルスルホニル基、ジフルオロメチルスルホニル基、又はトリフルオロメチルスルホニル基等を挙げることができる。

C1～C4ハロアルキルカルボニルオキシ基及びC1～C4ハロアルキルスルホニルオキシ基とは、ハロアルキルカルボニル部分及びハロアルキルスルホニル部分が上記の意味である（ハロアルキルカルボニル）-O-基、（ハロアルキルスルホニル）-O-基を示し、例えばクロロアセチルオキシ基、トリフルオロアセチルオキシ基、クロロメチルスルホニルオキシ基、又はトリフルオロメチルスルホニルオキシ基等を挙げることができる。

（置換されていてもよい）フェニル基、（置換されていてもよい）芳香族ヘテロ環基、（置換されていてもよい）フェノキシ基、（置換されていてもよい）芳香族ヘテロ環オキシ基、（置換されていてもよい）フェニルチオ基、（置換されていてもよい）芳香

族ヘテロ環チオ基、(置換されていてもよい)フェニルスルホニル基、(置換されていてもよい)フェニルスルホニルオキシ基、(置換されていてもよい)芳香族ヘテロ環スルホニル基、(置換されていてもよい)ベンジルカルボニル基、(置換されていてもよい)ベンジルカルボニルオキシ基、(置換されていてもよい)ベンジルスルホニル基、(置換されていてもよい)ベンゾイル基、(置換されていてもよい)ベンゾイルオキシ基、(置換されていてもよい)ベンジルオキシカルボニル基又は(置換されていてもよい)フェノキシカルボニル基における「置換されていてもよい基」とは、例えばハロゲン原子、C1~C10アルキル基、C1~C4ハロアルキル基、C1~C10アルコキシアルキル基、C1~C10アルコキシ基、C1~C10アルキルチオ基、C1~C10アルキルスルホニル基、アシル基、C1~C10アルコキシカルボニル基、シアノ基、カルバモイル基(該基の窒素原子は同一又は異なって、C1~C10アルキル基で置換されていてもよい)、ニトロ基、又はアミノ基(該基の窒素原子は同一又は異なって、C1~C10アルキル基、C1~C6アシル基、C1~C4ハロアルキルカルボニル基、C1~C10アルキルスルホニル基、又はC1~C4ハロアルキルスルホニル基で置換されていてもよい)等で置換されていてもよいことを示す。

窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から任意に選択されるヘテロ原子を有する5員から6員の芳香族ヘテロ環基とは、例えばヘテロ原子を1から3個有するフリル基、チエニル基、ピロリル基、ピラゾリル基、イソキサゾリル基、イソチアゾリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、イミダゾリル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、トリアゾリル基、オキサジアゾリル基又はチアジアゾリル基を挙げることができる。

芳香族ヘテロ縮合環基とは、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から任意に選択されるヘテロ原子を1~3個有する基を示し、例えばベンゾフリル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾイソキサゾリル基、ベンゾイソチアゾリル基、インダゾリル基、キノリル基、イソキノリル基、フサラジニル基、キノキサリニル基、キナゾリニル基、シンノリニル基又はベンゾトリアゾリル基を挙げることができる。

(置換されていてもよい)芳香族ヘテロ環基、(置換されていてもよい)芳香族ヘテロ環オキシ基、(置換されていてもよい)芳香族ヘテロ環チオ基又は(置換されていてもよい)芳香族ヘテロ環スルホニル基の芳香族ヘテロ環とは、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から任意に選択されるヘテロ原子を1~3個有する5~6員の基を示し、例えばフリル基、チエニル基、ピロリル基、ピラゾリル基、イソキサゾリル基、イソチアゾリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、イミダゾリル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、トリアゾリル基、オキサジアゾリル基又はチアジアゾリル基を挙げることができる。

薬理上許容される塩とは、一般式 [I] を有する化合物において、水酸基、カルボキシ基又はアミノ基等がその構造中に存在する場合に、これらと金属もしくは有機塩基との塩又は鉍酸もしくは有機酸との塩であり、金属としてはナトリウム又はカリウム等のアルカリ金属或いはマグネシウム又はカルシウム等のアルカリ土類金属を挙げるこ



とができ、有機塩基としてはトリエチルアミン又はジイソプロピルアミン等を挙げることができ、鉱酸としては塩酸又は硫酸等を挙げることができ、有機酸としては酢酸、メタンスルホン酸又はp-トルエンスルホン酸等を挙げることができる。

上記した一般式 [I] の中で好ましくは、 $R^1$ 及び $R^2$ が、独立して、メチル基又はエチル基であり、

$R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 及び $R^6$ が水素原子であり、

$n$  が2の整数であり、

Yがチオフェン-3-イル基（ここで該基の2位及び4位は、ハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、アシル基、ハロアルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基又はカルバモイル基（該基の窒素原子は同一又は異なってアルキル基で置換されていてもよい）が必ず置換する。）

ピラゾール-4-イル基（ここで該基の3位及び5位は、ハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、シクロアルキルアルキルオキシ基、置換されていてもよいフェノキシ基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、アシル基、ハロアルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基又はカルバモイル基（該基の窒素原子は同一又は異なってアルキル基で置換されていてもよい）が、さらに1位に水素原子、アルキル基、置換基群 $\beta$ より選択される任意の基でモノ置換されたアルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキルスルホニル基、置換基群 $\gamma$ より選択される任意の基でモノ置換されたアルキルスルホニル基、ハロアルキルスルホニル基、置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよい芳香族ヘテロ環基、置換されていてもよいフェニルスルホニル基、置換されていてもよい芳香族ヘテロ環スルホニル基、アシル基、ハロアルキルカルボニル基、置換されていてもよいベンジルカルボニル基、置換されていてもよいベンゾイル基、アルコキシカルボニル基、置換されていてもよいベンジルオキシカルボニル基、置換されていてもよいフェノキシカルボニル基又はカルバモイル基（該基の窒素原子は同一又は異なって、アルキル基又は置換されていてもよいフェニル基で置換されていてもよい）が必ず置換する。）

ピラゾール-5-イル基（ここで該基の4位はハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、アルコキシアルキル基、ハロアルコキシ基、アシル基、ハロアルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基又はカルバモイル基（該基の窒素原子は同一又は異なってアルキル基で置換されていてもよい）が、さらに1位は水素原子、アルキル基、置換基群 $\beta$ より選択される任意の基でモノ置換されたアルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は置換されていてもよいフェニル基が必ず置換する。）

イソオキサゾール-4-イル基（該基の3位及び5位は、ハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、アシル基、ハロアルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基又はカルバモイル基（該基の窒素原子は同一又は異なってアルキル基で置換されていてもよい）が必ず置換する。）

イソチアゾール-4-イル基（該基の3位及び5位は、ハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、置換されていてもよいフェノキシ基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、アシル基、ハロアルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、カルバモイル基（該基の窒素原子は同一又は異なってアルキル基で置換されていてもよい）が必ず置換する。）、

ピリジン-3-イル基（該基の2位及び4位は、ハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、アシル基、ハロアルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基又はカルバモイル基（該基の窒素原子は同一又は異なってアルキル基で置換されていてもよい）が必ず置換する。）、或いは

ピリミジン-5-イル基（該基の4位および6位は、ハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、アシル基、ハロアルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基又はカルバモイル基（該基の窒素原子は同一又は異なってアルキル基で置換されていてもよい）が必ず置換する。）であるイソオキサゾリン誘導体又はその塩である。

#### 発明を実施するための形態

本発明組成物は、各成分の相対的活性にもよるが、一般的には、式〔I〕で表されるイソオキサゾリン誘導体又はその塩の1重量部に対して、〔A群〕に示した化合物の一種以上を、好ましくは0.001～100重量部、より好ましくは、0.01～50重量部、特に好ましくは0.05～30重量部含んでいる。

本発明組成物の一つの活性成分は、式〔I〕で表される化合物であり、それ自体単独でも優れた除草活性を有する。

特に、イネ、コムギ、オオムギ、トウモロコシ、グレインソルガム、ダイズ、ワタ、テンサイ、芝、果樹等に薬害が少なく、畑地において問題となる種々の雑草、例えばイヌビエ、メヒシバ、エノコログサ、スズメノカタビラ、ジョンソングラス、ノスズメノテッポウ、野生エンバク等のイネ科雑草をはじめ、オオイヌタデ、アオビユ、シロザ、ハコベ、イチビ、アメリカキンゴジカ、アメリカツノクサネム、ブタクサ、アサガオの広葉雑草、ハマスゲ、キハマスゲ、ヒメクグ、カヤツリグサ、コゴメガヤツリ等の多年生および1年生カヤツリグサ科雑草の発芽前から生育期の広い範囲にわたって優れた除草効果を発揮する。

更に、水田に発生するタイヌビエ、タマガヤツリ、コナギ、アゼナ等の1年生雑草及びミズガヤツリ、クログワイ、ホタルイ等の多年生雑草についても発芽前から生育期の広い範囲にわたって低薬量で防除することができる。

本発明組成物に使用することができる、式〔I〕で表される化合物の代表例を表1から表14に示すが、これらに限定されるものではない。

本明細書における表中の次の表記は下記の通りそれぞれ該当する基を表す。

Me : メチル基  
 Pr : n-プロピル基  
 Pr-c : シクロプロピル基  
 Bu-i : i s o-ブチル基  
 Bu-t : t e r t-ブチル基  
 Pen : n-ペンチル基  
 Hex : n-ヘキシル基  
 Ph : フェニル基

Et : エチル基  
 Pr-i : イソプロピル基  
 Bu : n-ブチル基  
 Bu-s : s e c-ブチル基  
 Bu-c : シクロブチル基  
 Pen-c : シクロペンチル基  
 Hex-c : シクロヘキシル基

又、例えば(4-C1)Phの表記は4-クロロフェニル基、3-Hexは3-ヘキシル基を表す。

尚、本発明化合物は置換基として水酸基を含む場合、ケト-エノール互変異性体を有する化合物があるが、何れの異性体もその混合物も本発明化合物に含まれる。

表1

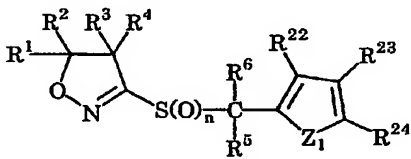
												
化合物 番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	n	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	Z <sub>1</sub>	R <sup>22</sup>	R <sup>23</sup>	R <sup>24</sup>	融点(℃) 又は 屈折率 (n <sub>D</sub> <sup>20</sup> )
1-0001	Me	Me	H	H	2	H	H	S	Me	H	H	66-68
1-0002	Me	Me	H	H	2	H	H	S	Cl	Me	H	87-88
1-0003	Me	Me	H	H	2	H	H	S	H	H	Me	95-97
1-0004	Me	Me	H	H	2	H	H	S	Cl	H	H	70-72
1-0005	Me	Me	H	H	2	H	H	S	H	H	Cl	118-119
1-0006	Me	Me	H	H	2	H	H	O	H	H	H	測定不可
1-0007	Me	Me	H	H	2	H	H	O	H	H	C(=O)OMe	124-125

表 2

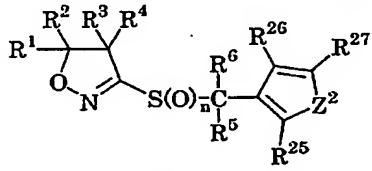
												
化合物 番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	n	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	Z <sup>2</sup>	R <sup>25</sup>	R <sup>26</sup>	R <sup>27</sup>	融点(℃) 又は 屈折率(n <sub>D</sub> <sup>20</sup> )
2-0001	Me	Me	H	H	2	H	H	S	Me	C(=NOMe)Me	Me	95-96
2-0002	Me	Me	H	H	0	H	H	S	Me	C(=NOMe)Me	Me	
2-0003	Me	Me	H	H	2	H	H	S	H	H	H	99-101
2-0004	Me	Me	H	H	2	H	H	S	H	OMe	H	96-97
2-0005	Me	Me	H	H	2	H	H	S	Cl	H	Cl	125-127
2-0006	Me	Me	H	H	2	H	H	S	Cl	Cl	Cl	158-160
2-0007	Me	Me	H	H	2	H	H	S	Me	Me	Me	117-117
2-0008	Me	Me	H	H	2	H	H	S	Me	C(=O)Me	Me	146-148
2-0009	Me	Me	H	H	2	H	H	S	Ph	C(=O)Me	Me	1.5730
2-0010	Me	Me	H	H	2	H	H	S	Ph	C(=NOMe)Me	Me	129-131
2-0011	Me	Me	H	H	2	H	H	S	Cl	C(=O)OMe	Cl	157-158
2-0012	Me	Me	H	H	2	H	H	S	Cl	C(=O)NHMe	Cl	178-180
2-0013	Me	Me	H	H	2	H	H	O	H	H	H	58-61
2-0014	Me	Me	H	H	2	H	H	O	Me	H	Cl	180-181

表 3

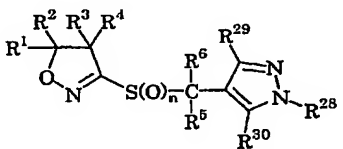
											
化合物 番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	n	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>29</sup>	R <sup>28</sup>	R <sup>30</sup>	融点(℃)又は 屈折率(n <sub>D</sub> <sup>20</sup> )
3-0001	Me	Me	H	H	0	H	H	CF <sub>3</sub>	Ph	Cl	89-90
3-0002	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Ph	Cl	132-133
3-0003	Me	Me	H	H	1	H	H	Ph	Me	Cl	測定不可
3-0004	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Ph	SO <sub>2</sub> Et	158-160
3-0005	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Ph	N(Me) <sub>2</sub>	150-151
3-0006	Me	Me	H	H	0	H	H	CF <sub>3</sub>	Bu-t	Cl	79-81
3-0007	Me	Me	H	H	0	H	H	CF <sub>3</sub>	H	Cl	120-122
3-0008	Me	Me	H	H	0	H	H	CF <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	Cl	41-42
3-0009	Me	Me	H	H	0	H	H	Cl	CHF <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>	89-90
3-0010	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	Cl	126-127
3-0011	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	CHF <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>	136-137
3-0012	Me	Me	H	H	2	H	H	OEt	Me	CF <sub>3</sub>	124-125
3-0013	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Me	OMe	113-114
3-0014	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Me	O(2-Cl)Ph	67-70
3-0015	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Me	OPen-c	113-114
3-0016	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Me	CN	105-108
3-0017	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	Et	Cl	105-107
3-0018	Me	Me	H	H	2	H	H	CHF <sub>2</sub>	Me	Cl	78-79
3-0019	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> O-		151-152
3-0020	Me	Me	H	H	0	H	H	CHF <sub>2</sub>	Me	Cl	1.5183
3-0021	Me	Me	H	H	0	H	H	CF <sub>3</sub>	Ph	F	
3-0022	Me	Me	H	H	0	H	H	CF <sub>3</sub>	Ph	SEt	
3-0023	Me	Me	H	H	0	H	H	CF <sub>3</sub>	Ph	N(Me) <sub>2</sub>	
3-0024	Me	Me	H	H	0	H	H	OMe	Me	CF <sub>3</sub>	
3-0025	Me	Me	H	H	0	H	H	OH	Me	CF <sub>3</sub>	
3-0026	Me	Me	H	H	0	H	H	OEt	Me	CF <sub>3</sub>	
3-0027	Me	Me	H	H	0	H	H	CF <sub>3</sub>	Me	F	
3-0028	Me	Me	H	H	0	H	H	CF <sub>3</sub>	Me	OMe	
3-0029	Me	Me	H	H	0	H	H	CF <sub>3</sub>	Me	O(2-Cl)Ph	
3-0030	Me	Me	H	H	0	H	H	CF <sub>3</sub>	Me	OPen-c	
3-0031	Me	Me	H	H	0	H	H	CF <sub>3</sub>	Me	CN	
3-0032	Me	Me	H	H	0	H	H	Cl	Et	Cl	
3-0033	Me	Me	H	H	0	H	H	CF <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> O-		
3-0034	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	H	Cl	138-140

表 4

化合物 番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	n	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>29</sup>	R <sup>28</sup>	R <sup>30</sup>	融点(℃)又は 屈折率(n <sub>D</sub> <sup>20</sup> )
3-0035	Me	Me	H	H	2	H	H	H	Me	Cl	105-106
3-0036	Me	Me	H	H	2	H	H	Me	Me	Me	148-150
3-0037	Me	Me	H	H	2	H	H	Me	Me	Cl	99-101
3-0038	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	Me	Cl	143-145
3-0039	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Me	Cl	115-116
3-0040	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	Me	CF <sub>3</sub>	120-122
3-0041	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Me	F	79-82
3-0042	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Me	OH	90-92
3-0043	Me	Me	H	H	2	H	H	OMe	Me	CF <sub>3</sub>	125-126
3-0044	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Me	OEt	92-94
3-0045	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Me	OPr-i	69-71
3-0046	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Me	OPr	82-83
3-0047	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Me	OBu-t	86-89
3-0048	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Me	OBu	61-62
3-0049	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Me	OHex-c	124-125
3-0050	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Me	OCH <sub>2</sub> Pr-c	93-94
3-0051	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Me	OCH <sub>2</sub> Pen-c	112-113
3-0052	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Me	OCH <sub>2</sub> Hex-c	56-59
3-0053	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Me	OCH <sub>2</sub> C≡CH	92-93
3-0054	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Me	OCHF <sub>2</sub>	129-130
3-0055	Me	Me	H	H	2	H	H	OCHF <sub>2</sub>	Me	CF <sub>3</sub>	測定不可
3-0056	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Me	OCH <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub>	89-91
3-0057	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Me	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	93-95
3-0058	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Me	OCH <sub>2</sub> CN	1.4872
3-0059	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Me	OCH <sub>2</sub> Ph	79-81
3-0060	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Me	OPh	122-123
3-0061	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Me	O(3-Cl)Ph	測定不可
3-0062	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Me	O(3-OMe)Ph	1.5059
3-0063	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Me	O(4-Cl)Ph	68-69
3-0064	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Me	O(4-Me)Ph	132-133
3-0065	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Me	O(4-OMe)Ph	115-117
3-0066	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Me	OC(=O)Me	130-131
3-0067	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Me	SO <sub>2</sub> Me	168-169
3-0068	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Me	SEt	100-102
3-0069	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Me	SO <sub>2</sub> Et	107-108
3-0070	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Me	SO <sub>2</sub> Ph	166-168
3-0071	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Me	Me	105-107
3-0072	Me	Me	H	H	2	H	H	Ph	Me	Cl	127-129
3-0073	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Et	Cl	111-112

表 5

化合物 番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	n	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>29</sup>	R <sup>28</sup>	R <sup>30</sup>	融点(℃)又は 屈折率(n <sub>D</sub> <sup>20</sup> )
3-0074	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	Et	CF <sub>3</sub>	112-114
3-0075	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Pr-i	Cl	157-158
3-0076	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	Pr-i	CF <sub>3</sub>	135-136
3-0077	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Pr	Cl	89-90
3-0078	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	Pr	CF <sub>3</sub>	111-113
3-0079	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Bu-t	H	101-103
3-0080	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Bu-t	Cl	118-119
3-0081	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Bu-s	Cl	110-112
3-0082	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	Bu-s	CF <sub>3</sub>	110-111
3-0083	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Bu-i	Cl	96-98
3-0084	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	Bu-i	CF <sub>3</sub>	140-141
3-0085	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Bu	Cl	89-90
3-0086	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	Bu	CF <sub>3</sub>	108-110
3-0087	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Ph	Cl	132-133
3-0088	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	CH <sub>2</sub> Ph	CF <sub>3</sub>	118-120
3-0089	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Pen-c	Cl	130-131
3-0090	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	Pen-c	CF <sub>3</sub>	147-148
3-0091	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Hex-c	Cl	151-152
3-0092	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Pr-c	Cl	93-95
3-0093	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	CH <sub>2</sub> Pr-c	CF <sub>3</sub>	129-130
3-0094	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	1-cyclopropylethyl	Cl	87-89
3-0095	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	1-cyclopropylethyl	CF <sub>3</sub>	121-123
3-0096	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> (2-Methylcyclopropyl)	Cl	102-103
3-0097	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	CH <sub>2</sub> (2-Methylcyclopropyl)	CF <sub>3</sub>	118-119
3-0098	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Bu-c	Cl	94-96
3-0099	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	CH <sub>2</sub> Bu-c	CF <sub>3</sub>	141-142
3-0100	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Pen-c	Cl	127-129
3-0101	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	CH <sub>2</sub> Pen-c	CF <sub>3</sub>	146-149
3-0102	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Hex-c	Cl	152-154
3-0103	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	CH <sub>2</sub> Hex-c	CF <sub>3</sub>	115-117
3-0104	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	Cl	78-80
3-0105	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>	105-106
3-0106	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C≡CH	Cl	73-74
3-0107	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	CH <sub>2</sub> C≡CH	CF <sub>3</sub>	108-109
3-0108	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	CHMeC≡CH	Cl	95-96
3-0109	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	CHMeC≡CH	CF <sub>3</sub>	116-118
3-0110	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C≡CMe	Cl	114-115
3-0111	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	CH <sub>2</sub> C≡CMe	CF <sub>3</sub>	115-116
3-0112	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	OMe	72-74

表 6

化合物 番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	n	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>29</sup>	R <sup>28</sup>	R <sup>30</sup>	融点(℃)又は 屈折率(n <sub>D</sub> <sup>20</sup> )
3-0113	Me	Me	H	H	2	H	H	OMe	CHF <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>	108-109
3-0114	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub>	Cl	99-100
3-0115	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	CH <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>	107-109
3-0116	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	Cl	135-136
3-0117	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	112-115
3-0118	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OMe	Cl	87-89
3-0119	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	CH <sub>2</sub> OMe	CF <sub>3</sub>	125-128
3-0120	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OEt	Cl	97-98
3-0121	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	CH <sub>2</sub> OEt	CF <sub>3</sub>	128-129
3-0122	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	Cl	79-81
3-0123	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	CF <sub>3</sub>	93-94
3-0124	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe	Cl	102-104
3-0125	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe	CF <sub>3</sub>	118-119
3-0126	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OEt	Cl	56-59
3-0127	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OEt	CF <sub>3</sub>	118-119
3-0128	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> SMe	Cl	103-105
3-0129	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	CH <sub>2</sub> SMe	CF <sub>3</sub>	128-129
3-0130	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Me	Cl	157-159
3-0131	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Me	CF <sub>3</sub>	165-166
3-0132	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Me	Cl	155-157
3-0133	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Me	CF <sub>3</sub>	166-168
3-0134	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CN	Cl	128-129
3-0135	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	CH <sub>2</sub> CN	CF <sub>3</sub>	117-118
3-0136	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C(=O)OEt	Cl	127-129
3-0137	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	CH <sub>2</sub> C(=O)OEt	CF <sub>3</sub>	143-145
3-0138	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C(=O)NH <sub>2</sub>	Cl	173-174
3-0139	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	CH <sub>2</sub> C(=O)NH <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>	182-183
3-0140	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C(=O)N(Me) <sub>2</sub>	Cl	142-143
3-0141	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	CH <sub>2</sub> C(=O)N(Me) <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>	181-182
3-0142	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C(=O)Me	Cl	148-149
3-0143	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	CH <sub>2</sub> C(=O)Me	CF <sub>3</sub>	163-164
3-0144	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(=O)Me	Cl	89-91
3-0145	Me	Me	H	H	2	H	H	Me	Ph	Me	140-141
3-0146	Me	Me	H	H	2	H	H	Me	Ph	Cl	124-125
3-0147	Me	Me	H	H	2	H	H	Et	Ph	Cl	112-113
3-0148	Me	Me	H	H	2	H	H	Pr	Ph	Cl	122-123
3-0149	Me	Me	H	H	2	H	H	Pr-i	Ph	Cl	116-117
3-0150	Me	Me	H	H	2	H	H	Bu-t	Ph	Cl	100-102
3-0151	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Ph	H	111-112



表 7

化合物 番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	n	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>29</sup>	R <sup>28</sup>	R <sup>30</sup>	融点(℃)又は 屈折率(n <sub>D</sub> <sup>20</sup> )
3-0152	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Ph	Me	129-132
3-0153	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Ph	CF <sub>3</sub>	112-113
3-0154	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Ph	F	90-91
3-0155	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Ph	OMe	104-106
3-0156	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Ph	OEt	129-131
3-0157	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Ph	OPr-i	86-88
3-0158	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Ph	OPr	117-118
3-0159	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Ph	OBu-t	105-108
3-0160	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Ph	OCHF <sub>2</sub>	90-92
3-0161	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Ph	SO <sub>2</sub> Me	167-168
3-0162	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Ph	CN	113-115
3-0163	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	(2-Cl)Ph	Cl	153-154
3-0164	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	(3-Cl)Ph	Cl	106-107
3-0165	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	(4-Cl)Ph	Cl	142-143
3-0166	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	(4-F)Ph	Cl	135-138
3-0167	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	(4-OMe)Ph	Cl	136-138
3-0168	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	(4-Me)Ph	Cl	129-130
3-0169	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	(4-NO <sub>2</sub> )Ph	Cl	145-147
3-0170	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	(4-CN)Ph	Cl	91-93
3-0171	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	(4-C(=O)Me)Ph	Cl	133-135
3-0172	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	(4-C(=O)OMe)Ph	Cl	121-124
3-0173	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Pyrimidin-2-yl	Cl	148-150
3-0174	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl	Cl	117-118
3-0175	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub> Me	Cl	146-148
3-0176	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub> Ph	Cl	145-148
3-0177	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	C(=O)Me	Cl	130-131
3-0178	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	C(=O)Ph	Cl	114-117
3-0179	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	C(=O)OMe	Cl	104-106
3-0180	Me	Et	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Me	Cl	108-110
3-0181	Me	Me	H	H	0	H	H	CHF <sub>2</sub>	Me	Cl	1.5183
3-0182	Me	Me	H	H	0	H	H	Ph	Me	Cl	76-77
3-0183	Me	Me	H	H	0	H	H	CF <sub>3</sub>	Bu-t	OMe	1.4831
3-0184	Me	Me	H	H	0	H	H	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C(=O)NH <sub>2</sub>	Cl	179-180
3-0185	Me	Me	H	H	0	H	H	Me	Ph	Cl	58-60
3-0186	Me	Me	H	H	0	H	H	CF <sub>3</sub>	Me	Cl	
3-0187	Me	Me	H	H	0	H	H	CF <sub>3</sub>	Me	OCHF <sub>2</sub>	
3-0188	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Me	OCHF <sub>2</sub>	129-130
3-0189	Me	Me	H	H	0	H	H	CF <sub>3</sub>	Et	OCHF <sub>2</sub>	
3-0190	Me	Me	H	H	2	H	H	CF <sub>3</sub>	Et	OCHF <sub>2</sub>	98-100

表 8

化合物 番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	n	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	Z <sup>3</sup>	R <sup>31</sup>	R <sup>32</sup>	融点(℃) 又は 屈折率 (n <sub>D</sub> <sup>20</sup> )
4-0001	Me	Me	H	H	2	H	H	O	CF <sub>3</sub>	Me	135-136
4-0002	Me	Me	H	H	2	H	H	S	Me	Cl	113-114
4-0003	Me	Me	H	H	0	H	H	O	CF <sub>3</sub>	Me	
4-0004	Me	Me	H	H	0	H	H	S	Me	Cl	
4-0005	Me	Me	H	H	2	H	H	O	Me	Me	178-179
4-0006	Me	Me	H	H	2	H	H	O	CF <sub>3</sub>	OEt	89-91
4-0007	Me	Me	H	H	2	H	H	O	Ph	Me	81-83
4-0008	Me	Me	H	H	2	H	H	S	Me	OEt	109-111

表 9

化合物 番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	n	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	Z <sup>4</sup>	R <sup>33</sup>	R <sup>34</sup>	融点(℃)又は 屈折率(n <sub>D</sub> <sup>20</sup> )
5-0001	Me	Me	H	H	2	H	H	NMe	Cl	Me	114-115
5-0002	Me	Me	H	H	2	H	H	NMe	Cl	Et	107-108
5-0003	Me	Me	H	H	2	H	H	NMe	CF <sub>3</sub>	H	142-143
5-0004	Me	Me	H	H	2	H	H	NCHF <sub>2</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		123-125
5-0005	Me	Me	H	H	2	H	H	NPh	OEt	Me	1.5397
5-0006	Me	Me	H	H	2	H	H	NPh	OCHF <sub>2</sub>	Me	1.5339
5-0007	Me	Me	H	H	2	H	H	NPh	CF <sub>3</sub>	H	99-101
5-0008	Me	Me	H	H	2	H	H	NPh	OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	Me	87-90
5-0009	Me	Me	H	H	1	H	H	NPh	OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	Me	1.5702

表 1 0

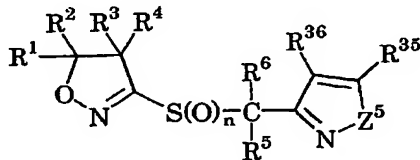
											
化合物 番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	n	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	Z <sup>5</sup>	R <sup>35</sup>	R <sup>36</sup>	融点(℃)又は 屈折率(n <sub>D</sub> <sup>20</sup> )
6-0001	Me	Me	H	H	2	H	H	NCHF <sub>2</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		測定不可
6-0002	Me	Me	H	H	2	H	H	NPh	H	OEt	107-108
6-0003	Me	Me	H	H	2	H	H	NPh	H	OCHF <sub>2</sub>	1.5383
6-0004	Me	Me	H	H	2	H	H	O	Me	H	100-102
6-0005	Me	Me	H	H	0	H	H	NCHF <sub>2</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		1.5264

表 1 1

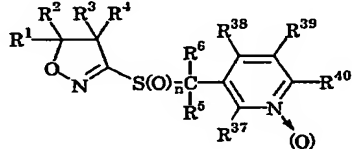
													
化合物 番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	n	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>37</sup>	R <sup>38</sup>	R <sup>39</sup>	R <sup>40</sup>		融点(℃)又は 屈折率(n <sub>D</sub> <sup>20</sup> )
7-0001	Me	Me	H	H	2	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	-	77-80
7-0002	Me	Me	H	H	2	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	N-oxide	114-116
7-0003	Me	Me	H	H	0	H	H	H	CF <sub>3</sub>	H	H	-	
7-0004	Me	Me	H	H	2	H	H	H	H	H	H	-	130-131
7-0005	Me	Me	H	H	2	H	H	H	H	H	H	N-oxide	166-168
7-0006	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	Ph	H	H	-	118-120
7-0007	Me	Me	H	H	2	H	H	OMe	Ph	H	H	-	105-106
7-0008	Me	Me	H	H	2	H	H	Cl	Me	H	H	-	115-116
7-0009	Me	Me	H	H	2	H	H	OMe	Me	H	H	-	134-135
7-0010	Me	Me	H	H	2	H	H	Me	Me	H	H	N-oxide	198-199
7-0011	Me	Me	H	H	2	H	H	Ph	Ph	H	H	-	161-162
7-0012	Me	Me	H	H	1	H	H	H	H	H	H	-	97-99
7-0013	Me	Me	H	H	0	H	H	(2-Chloropyridin-3-yl)methylthio	H	H	H	-	154-155

表 1 2

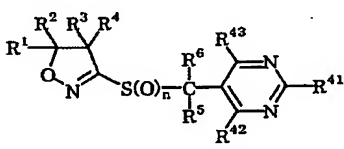
											
化合物 番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	n	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>41</sup>	R <sup>42</sup>	R <sup>43</sup>	融点(℃)又は 屈折率(n <sub>D</sub> <sup>20</sup> )
8-0001	Me	Me	H	H	2	H	H	H	OMe	CF <sub>3</sub>	175-176
8-0002	Me	Me	H	H	0	H	H	H	OMe	CF <sub>3</sub>	
8-0003	Me	Me	H	H	2	H	H	H	Cl	Cl	119-120
8-0004	Me	Me	H	H	2	H	H	H	OEt	CF <sub>3</sub>	94-95
8-0005	Me	Me	H	H	2	H	H	H	OMe	OMe	186-187
8-0006	Me	Me	H	H	2	H	H	Me	OMe	CF <sub>3</sub>	143-144
8-0007	Me	Me	H	H	2	H	H	OMe	OMe	CF <sub>3</sub>	144-145
8-0008	Me	Me	H	H	2	H	H	SMe	OMe	CF <sub>3</sub>	160-162
8-0009	Me	Me	H	H	2	H	H	SO <sub>2</sub> Me	OMe	CF <sub>3</sub>	144-146
8-0010	Me	Me	H	H	2	H	H	NH <sub>2</sub>	OMe	CF <sub>3</sub>	208-209
8-0011	Me	Me	H	H	2	Pr-i	H	H	H	CF <sub>3</sub>	112-113
8-0012	Me	Me	H	H	0	Pr-i	H	H	H	CF <sub>3</sub>	1.4986

表 1 3

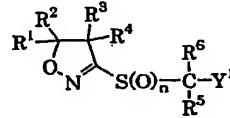
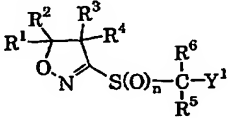
											
化合物 番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	n	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	Y <sup>1</sup>			融点(℃)又は 屈折率(n <sub>D</sub> <sup>20</sup> )
9-0001	Me	Me	H	H	2	H	H	Pyridin-2-yl			116-118
9-0002	Me	Me	H	H	2	H	H	Pyridin-2-yl 1-oxide			140-143
9-0003	Me	Me	H	H	2	H	H	Pyridin-4-yl			133-136
9-0004	Me	Me	H	H	2	H	H	Pyridin-4-yl 1-oxide			110-113
9-0005	Me	Me	H	H	2	H	H	1,2,4-Oxadiazol-3-yl			測定不可
9-0006	Me	Me	H	H	2	H	H	3-Phenyl-1,2,4-oxadiazol-5-yl			153-154
9-0007	Me	Me	H	H	2	H	H	3-Benzyl-1,2,4-oxadiazol-5-yl			108-109
9-0008	Me	Me	H	H	2	H	H	2-Chlorothiazol-4-yl			110-112
9-0009	Me	Me	H	H	2	H	H	1,4-Dimethylimidazol-5-yl			163-164
9-0010	Me	Me	H	H	1	H	H	Pyridin-2-yl			81-82
9-0011	Me	Me	H	H	1	H	H	Pyridin-4-yl			94-96
9-0012	Me	Me	H	H	1	H	H	1,4-Dimethylimidazol-5-yl			138-140
9-0013	Me	Me	H	H	0	H	H	1,4-Dimethylimidazol-5-yl			1.5427

表 1 4

									
化合物 番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	n	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	Y <sup>1</sup>	融点(℃)又は 屈折率(n <sub>D</sub> <sup>20</sup> )
10-0001	Me	Me	H	H	2	H	H	Benzimidazol-2-yl	171-174
10-0002	Me	Me	H	H	2	H	H	Benzothiophen-2-yl	181-183
10-0003	Me	Me	H	H	2	H	H	3-Chlorobenzothiophen-2-yl	109-112
10-0004	Me	Me	H	H	2	H	H	Benzotriazol-1-yl	206-207
10-0005	Me	Me	H	H	2	H	H	1-Methylindazol-4-yl	128-130
10-0006	Me	Me	H	H	2	H	H	Benzothiazol-2-yl	142-143
10-0007	Me	Me	H	H	2	H	H	Benzothiophen-3-yl	188-191
10-0008	Me	Me	H	H	2	H	H	5-Chlorobenzothiophen-3-yl	129-130
10-0009	Me	Me	H	H	2	H	H	Benzoxazol-2-yl	127-129
10-0010	Me	Me	H	H	2	H	H	3-Methylbenzothiophen-2-yl	161-163
10-0011	Me	Me	H	H	2	H	H	3-Bromobenzothiophen-2-yl	118-119
10-0012	Me	Me	H	H	2	H	H	Benzofuran-2-yl	123-124
10-0013	Me	Me	H	H	2	H	H	2-Methylbenzofuran-7-yl	135-137
10-0014	Me	Me	H	H	2	H	H	3-Bromobenzofuran-2-yl	107-108
10-0015	Me	Me	H	H	2	H	H	Benzothiophen-7-yl	95-97
10-0016	Me	Me	H	H	2	H	H	1-Methylindazol-7-yl	89-90
10-0017	Me	Me	H	H	2	H	H	3-Methylbenzofuran-2-yl	111-112
10-0018	Me	Me	H	H	2	H	H	3-Chloro-1-methylindol-2-yl	162-165

本発明の組成物において、式〔I〕で表されるイソオキサゾリン誘導体又はその塩に加えて使用されるもう一つの活性成分である以下のA群に示した化合物は、トウモロコシ、小麦などのイネ科作物に、比較的薬害が小さく、イヌビユ、シロザ、イチビなどの広葉雑草およびエノコログサなどのごく一部のイネ科雑草に活性を示す、殺草スペクトラムの狭い薬剤が多い除草剤である。

#### 〔A群〕

アトラジン、シマジン、シアナジン、イソキサフルトール、フルメツラム、イマゼタピル、イマザピル、ジカンバ、クロピラリド、プロスルフロン、ハロスルフロン・メチル、リムスルフロン、ペンタゾン、カルフェントラゾン・エチル、メトリブジン、チフェンスルフロン・メチル、ニコスルフロン、プリミスルフロン、クロランスラム・メチル、グルホシネート、グリホセート、スルホセート、ペンディメタリン、リニュロン、プロメトリン、ジフルフェニカン、フルミオキサジン、メトラクロール。

本発明の組成物は、広範囲の雑草を選択的に防除する上で、また、不耕起栽培のよう

な新しい栽培方法への適用をする上で効果的な除草組成物を提供するものであり、特に、トウモロコシ畑における主要な雑草、例えばソバカズラ、サナエタデ、スベリヒユ、シロザ、アオゲイトウ、ノハラガラシ、アメリカツノクサネム、エビスグサ、イチビ、アメリカキンゴジカ、アメリカアサガオ、マルバアサガオ、ヨウシュチョウセンアサガオ、イヌホオズキ、オナモミ、ヒマワリ、セイヨウヒルガオ、トウダイグサ、アメリカセンダングサ、ブタクサ等の双子葉植物および、イヌビエ、エノコログサ、アキノエノコログサ、キンノエノコロ、メヒシバ、オヒシバ、セイバンモロコシ、シバムギ、シャッターケーン等の单子葉植物を有効に除草する一方、作物であるトウモロコシやトウモロコシの後作物であるダイズに対して問題となるような薬害を生じない。

本発明の除草性組成物は、式〔I〕で表されるイソオキサゾリン誘導体又はその塩の1重量部に対して、A群に示した化合物の一種以上が好ましく0.001～100重量部、より好ましくは0.01～50重量部、特に好ましくは0.05～30重量部含有されることが好適である。A群に示した除草剤が0.001重量部未満の場合は十分な効果を示さなくなり、逆に100重量部より大きい場合には十分な作物安全性を示さなくなり好ましくない。

本発明の除草性組成物においては、上記A群に示した化合物のなかでも、アトラジン、シアナジン、シマジン、及びプロメトリンからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく、または、グリホサート、グルホシネート、リニュロン、及びフルメツラムからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。上記A群に示した化合物としては、特にシアナジン又はアトラジンが好ましい。

本発明の組成物を除草剤として使用するには他成分を加えず混合した形で使用してもよいが、製剤化に一般的に用いられる担体、界面活性剤、分散剤または補助剤等を配合して、水和剤、粒剤、微粒剤、粉剤、乳剤、水溶剤、懸濁剤、フロアブル等に製剤して使用することもできる。

製剤化に際して用いられる担体としては、例えばタルク、ベントナイト、クレイ、カオリン、珪藻土、ホワイトカーボン、バーミキュライト、炭酸カルシウム、消石灰、珪砂、硫酸、尿素等の固体担体、イソプロピルアルコール、キシレン、シクロヘキサン、メチルナフタレン等の液体担体等があげられる。

界面活性剤及び分散剤としては、例えばアルキルベンゼンスルホン酸金属塩、アルキルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物金属塩、アルコール硫酸エステル塩、アルキルアリールスルホン酸塩、リグニンスルホン酸塩、ポリオキシエチレングリコールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノアルキレート等があげられる。補助剤としては、例えばカルボキシメチルセルロース、ポリエチレングリコール、アラビアゴム等があげられる。

本発明組成物は、夫々の有効成分を上述の製剤手法により製剤した後、これらを混合することにより調製することもできる。このようにして製剤化された本発明組成物は、そのまままたは水等で希釈して植物体に施用される。本発明組成物は、さらに、他の除草剤と混合して用いることにより除草効力の増強を期待でき、さらに殺虫剤、殺菌剤、植物生長調節剤、肥料、土壌改良剤等と併用することもできる。

本発明組成物は、その有効成分である、式〔I〕で表されるイソオキサゾリン誘導体又はその塩と、A群より選ばれる少なくとも1種の化合物との合計量として好ましくは0.5～90重量%、好ましくは1～80重量%含有する製剤で施用されるのが好適である。

また、本発明組成物の施用量は、式〔I〕で表されるイソオキサゾリン誘導体又はその塩と、A群より選ばれる2種以上とを混和してもよく、その場合には、両者の化合物が合計量として好ましくは0.5～90重量%、好ましくは1～80重量%含有する製剤で施用されるのが好適である。

本発明組成物に使用することができる、式〔I〕で表される化合物の製造例は以下の製造例に示す方法により製造することができるが、これらに限定されるものではない。

#### <製造例1>

3-(5-クロロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン(化合物番号3-0001)の製造

3-メチルスルホニル-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン2.3g(13.1ミリモル)のN,N-ジメチルホルムアミド20ml溶液に、水酸化ナトリウム水和物2.1g(純度70%、26.2ミリモル)を加え2時間攪拌した。その後、無水炭酸カリウム1.8g(13.1ミリモル)、ロンガリット2.0g(13.1ミリモル)及び4-ブロモメチル-5-クロロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール3.6g(10.5ミリモル)を加え、さらに室温で15時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒)で精製し、白色結晶(融点89～90℃)の3-(5-クロロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン2.7g(収率65.5%)を得た。

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>/TMS, δ(ppm)): 7.55-7.50(5H, m), 4.33(2H, s), 2.83(2H, s), 1.45(6H, s)

#### <製造例2>

3-(5-クロロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルスルホニル)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン(化合物番号3-0002)の製造

3-(5-クロロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン0.4g(1.0ミリモル)のクロロホルム15ml溶液に、氷冷下、m-クロロ過安息香酸0.63g(純度70%、2.6ミリモル)を加え、室温で22時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。

。減圧下溶媒を留去し、析出した結晶をヘキサンで洗浄し、白色結晶（融点 132～133℃）の 3-(5-クロロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルスルホニル)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 0.4 g（収率 83.2%）を得た。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS, δ (ppm)) : 7.60-7.51 (5H, m), 4.73 (2H, s), 3.14 (2H, s), 1.53 (6H, s)

#### <製造例 3>

3-(5-クロロ-1-メチル-3-フェニル-1H-ピラゾール-4-イルメチルスルフィニル)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン（化合物番号 3-0003）の製造

3-(5-クロロ-1-メチル-3-フェニル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 0.85 g (2.53 ミリモル) のクロロホルム 30 ml 溶液に、氷冷下、m-クロロ過安息香酸 0.87 g（純度 70%、3.54 ミリモル）を加え、室温で 1 時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒）で精製し、透明アメ状物質の 3-(5-クロロ-1-メチル-3-フェニル-1H-ピラゾール-4-イルメチルスルフィニル)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 0.48 g（収率 53.9%）を得た。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS, δ (ppm)) : 7.63-7.60 (2H, m), 7.48-7.37 (3H, m), 4.29 (2H, q), 3.91 (3H, s), 3.12 (1H, d), 2.79 (1H, d), 1.41 (3H, s), 1.35 (3H, s)

#### <製造例 4>

5,5-ジメチル-3-(5-フルオロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン（化合物番号 3-0021）の製造

5,5-ジメチル-3-メチルスルホニル-2-イソオキサゾリン（化合物番号 2-1）18.7 g (105.7 ミリモル) の N,N-ジメチルホルムアミド 300 ml 溶液に、水硫化ナトリウム水和物 9.3 g（純度 70%、116.3 ミリモル）を加え 2 時間攪拌した。反応系を氷冷し、4-ブロモメチル-5-フルオロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール 30.3 g (93.8 ミリモル) の N,N-ジメチルホルムアミド 200 ml 溶液を加え、さらに 0℃ で 30 分間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒）で精製し、黄色油状物質の 5,5-ジメチル-3-(5-フルオロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン 13.11 g（収率 37.4%）を得た。

<sup>1</sup>H-NMR 値 (CDCl<sub>3</sub>/TMS δ (ppm)) : 7.65-7.39 (5H, m), 4.24 (2H, s), 2.81 (2H, s), 1.43 (6H, s)



## &lt;製造例5&gt;

5, 5-ジメチル-3-(5-エチルチオ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン (化合物番号3-0022) の製造

エタンチオール0.25g (4.0ミリモル) のN, N-ジメチルホルムアミド10ml 溶液に、水酸化ナトリウム0.2g (4.0ミリモル)、水1mlを加え、室温で30分間攪拌した。5, 5-ジメチル-3-(5-フルオロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン0.5g (1.4ミリモル) のN, N-ジメチルホルムアミド5ml 溶液を加え、さらに1時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、5, 5-ジメチル-3-(5-エチルチオ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン0.6g (収率100%) を得た。

(<sup>1</sup>H-NMR値 (CDCl<sub>3</sub>/TMS δ (ppm)) : 7.62-7.47 (5H, m), 4.44 (2H, s), 2.83 (2H, s), 2.50 (2H, q), 1.45 (6H, s), 1.02 (3H, t)

## &lt;製造例6&gt;

5, 5-ジメチル-3-(5-エチルスルホニル-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルスルホニル)-2-イソオキサゾリン (化合物番号3-0004) の製造

5, 5-ジメチル-3-(5-エチルチオ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン0.6g (1.3ミリモル) のクロロホルム10ml 溶液に、氷冷下、m-クロロ過安息香酸1.7g (純度70%, 6.7ミリモル)を加え、室温で16時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、析出した結晶をヘキサンで洗浄し、淡黄色結晶 (融点158~160℃) の5, 5-ジメチル-3-(5-エチルスルホニル-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルスルホニル)-2-イソオキサゾリン0.6g (収率93.0%) を得た。

(<sup>1</sup>H-NMR値 (CDCl<sub>3</sub>/TMS δ (ppm)) : 7.58-7.54 (5H, m), 5.16 (2H, s), 3.18 (2H, s), 3.15 (2H, q), 1.55 (6H, s), 1.24 (3H, t)

## &lt;製造例7&gt;

5, 5-ジメチル-3-(5-ジメチルアミノ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン (化合物番号3-0023) の製造

5, 5-ジメチル-3-(5-フルオロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン0.5g (1.3ミリモル) のN, N-ジメチルホルムアミド10ml 溶液に、ジメチルアミン40%水

溶液 0.8 g (6.7 ミリモル) を加え、封管で 100℃ で 9 時間攪拌した。ジメチルアミン 40% 水溶液 3.0 g (26.6 ミリモル) を加え、さらに 9 時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒) で精製し、5, 5-ジメチル-3-(5-ジメチルアミノ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン 0.4 g (収率 80.6%) を得た。

(<sup>1</sup>H-NMR 値 (CDCl<sub>3</sub>/TMS δ (ppm)) : 7.58-7.38 (5H, m), 4.35 (2H, s), 2.82 (2H, s), 2.77 (6H, s), 1.45 (6H, s)

#### <製造例 8>

5, 5-ジメチル-3-(5-ジメチルアミノ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルスルホニル)-2-イソオキサゾリン (化合物番号 3-0005) の製造

5, 5-ジメチル-3-(5-ジメチルアミノ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン 0.4 g (1.1 ミリモル) のクロロホルム 10 ml 溶液に、氷冷下、m-クロロ過安息香酸 0.7 g (純度 70%, 2.7 ミリモル) を加え、室温で 20 時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、析出した結晶をヘキサンで洗浄し、白色粉末 (融点 150~151℃) の 5, 5-ジメチル-3-(5-ジメチルアミノ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルスルホニル)-2-イソオキサゾリン 0.2 g (収率 52.0%) を得た。

(<sup>1</sup>H-NMR 値 (CDCl<sub>3</sub>/TMS δ (ppm)) : 7.61-7.38 (5H, m), 4.75 (2H, s), 3.13 (2H, s), 2.76 (6H, s), 1.53 (6H, s)

#### <製造例 9>

3-(1-tert-ブチル-5-クロロ-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5, 5-ジメチル-2-イソオキサゾリン (化合物番号 3-0006) の製造

5, 5-ジメチル-3-メチルスルホニル-2-イソオキサゾリン 24.1 g (136.0 ミリモル) の N, N-ジメチルホルムアミド 200 ml 溶液に、水硫化ナトリウム 21.8 g (純度 70%, 272.5 ミリモル) を加え 1 時間攪拌した。その後、無水炭酸カリウム 18.8 g (136.2 ミリモル), ロングリット 21.0 g (136.2 ミリモル) を加え、更に 2 時間攪拌後、4-プロモメチル-1-tert-ブチル-5-クロロ-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール 40 g (125 ミリモル) を氷冷下加えた。その後、室温で 2 時間攪拌し、反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水および食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ヘキサン-酢

酸エチル混合溶媒)で精製し、淡桃色結晶(融点79.0~81.0℃)の3-(1-tert-ブチル-5-クロロ-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン23.0g(収率57.1%)を得た。  
(<sup>1</sup>H-NMR値(CDCl<sub>3</sub>/TMS δ(ppm)): 4.24(2H, s), 2.80(2H, s), 1.71(9H, s), 1.43(6H, s)

<製造例10>

3-(5-クロロ-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン(化合物番号3-0007)の製造

3-(1-tert-ブチル-5-クロロ-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン19.8g(53.4ミリモル)を25%臭化水素-酢酸溶液170mlに加え、40~50℃で、2時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水および食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、淡黄色結晶(融点120.0~122.0℃)の3-(5-クロロ-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン12.0g(収率60.6%)を得た。(<sup>1</sup>H-NMR値(CDCl<sub>3</sub>/TMS δ(ppm)): 4.26(2H, s), 2.81(2H, s), 1.44(6H, s)

<製造例11>

3-(5-クロロ-1-ジフルオロメチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン(化合物番号3-0008)及び3-(3-クロロ-1-ジフルオロメチル-5-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン(化合物番号3-0009)の製造

3-(5-クロロ-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン2.3g(7.3ミリモル)のN,N-ジメチルホルムアミド50ml溶液に、無水炭酸カリウム3.1g(22.5ミリモル)を加え、クロロジフルオロメタンを反応溶液に吹き込み、130~140℃で3時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水および食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒)で精製し、淡黄色結晶(融点41.0~42.0℃)の3-(5-クロロ-1-ジフルオロメチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン0.69g(収率25.8%)および白色粉末(融点89.0~90.0℃)の3-(3-クロロ-1-ジフルオロメチル-5-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン0.54g(収率20.2%)を得た。

3-(5-クロロ-1-ジフルオロメチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン

(<sup>1</sup>H-NMR値(CDCl<sub>3</sub>/TMS δ(ppm)): 7.22(1H, t), 4.25(2H, s), 2.80(2H, s), 1.44(6H, s)

3-(3-クロロ-1-ジフルオロメチル-5-トリフルオロメチル-1H-ピラ

ゾール-4-イルメチルチオ)-5, 5-ジメチル-2-イソオキサゾリン ( $^1\text{H-NMR}$ 値 ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$   $\delta$  (ppm)) 7.19 (1H, t), 4.28 (2H, s), 2.80 (2H, s), 1.44 (6H, s)

<製造例 1 2>

3-(5-クロロ-1-ジフルオロメチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルスルホニル)-5, 5-ジメチル-2-イソオキサゾリン (化合物番号 3-0010) の製造

3-(5-クロロ-1-ジフルオロメチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5, 5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 0.69 g (1.9 ミリモル) のクロロホルム 20 ml 溶液に、氷冷下、m-クロロ過安息香酸 1.4 g (純度 70%, 8.1 ミリモル) を加え 1 時間攪拌した。その後、さらに室温で 12 時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、得られた固体を n-ヘキサンで洗浄し、白色粉末 (融点 126.0~127.0℃) の 3-(5-クロロ-1-ジフルオロメチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルスルホニル)-5, 5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 0.4 g (収率 53.3%) を得た。

( $^1\text{H-NMR}$ 値 ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$   $\delta$  (ppm)) : 7.26 (1H, t), 4.68 (2H, s), 3.11 (2H, s), 1.53 (6H, s)

<製造例 1 3>

3-(3-クロロ-1-ジフルオロメチル-5-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルスルホニル)-5, 5-ジメチル-2-イソオキサゾリン (化合物番号 3-0011) の製造

3-(3-クロロ-1-ジフルオロメチル-5-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5, 5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 0.54 g (1.5 ミリモル) のクロロホルム 20 ml 溶液に、氷冷下、m-クロロ過安息香酸 1.1 g (純度 70%, 6.4 ミリモル) を加え 1 時間攪拌した。その後、さらに室温で 12 時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、得られた固体を n-ヘキサンで洗浄し、白色粉末 (融点 136.0~137.0℃) の 3-(3-クロロ-1-ジフルオロメチル-5-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルスルホニル)-5, 5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 0.47 g (収率 79.7%) を得た。

( $^1\text{H-NMR}$ 値 ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$   $\delta$  (ppm)) : 7.23 (1H, t), 4.71 (2H, s), 3.11 (2H, s), 1.53 (6H, s)

<製造例 1 4>

5, 5-ジメチル-3-(3-メトキシ-1-メチル-5-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン (化合物番号 3-0024) の製造

5, 5-ジメチル-3-エチルスルホニル-2-イソオキサゾリン 3.3 g (17.3

ミリモル)のN,N-ジメチルホルムアミド10ml溶液に、水酸化ナトリウム水和物3.1g(純度70%、22.0ミリモル)を加え2時間攪拌した。その後、無水炭酸カリウム3.1g(22.0ミリモル)、ロンガリット2.7g(17.5ミリモル)及び4-クロロメチル-3-メトキシ-1-メチル-5-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール4.0g(17.5ミリモル)を加え、さらに室温で2時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒)で精製し、5,5-ジメチル-3-(3-メトキシ-1-メチル-5-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン2.8g(収率52.0%)を得た。

#### <製造例15>

5,5-ジメチル-3-(3-ヒドロキシ-1-メチル-5-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン(化合物番号3-0025)の製造

25%臭化水素酸酢酸溶液20mlに5,5-ジメチル-3-(3-メトキシ-1-メチル-5-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン3.3g(10.6ミリモル)を加え、50℃で3時間攪拌した。反応終了後、反応溶液減圧下溶媒を留去し、得られた残渣を水中に注いだ。析出した結晶を濾取し水洗後乾燥し、目的とする5,5-ジメチル-3-(3-ヒドロキシ-1-メチル-5-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン3.1g(収率96.0%)を得た。

#### <製造例16>

5,5-ジメチル-3-(3-エトキシ-1-メチル-5-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン(化合物番号3-0026)の製造

5,5-ジメチル-3-(3-ヒドロキシ-1-メチル-5-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン0.30g(1.0ミリモル)のN,N-ジメチルホルムアミド10ml溶液に無水炭酸カリウム0.20g(1.3ミリモル)及びヨウ化エチル0.20g(1.5ミリモル)を加え、50℃で3時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、目的とする5,5-ジメチル-3-(3-エトキシ-1-メチル-5-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン0.30g(収率92.0%)を得た。

#### <製造例17>

5,5-ジメチル-3-(3-エトキシ-1-メチル-5-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルスルホニル)-2-イソオキサゾリン(化合物番号3-0012)の製造

5,5-ジメチル-3-(3-エトキシ-1-メチル-5-トリフルオロメチル-1

H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン0.30g(0.92ミリモル)のクロロホルム10ml溶液に、氷冷下、m-クロロ過安息香酸0.68g(純度70%、2.76ミリモル)を加え、室温で5時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、析出した結晶をヘキサンで洗浄し、白色結晶(融点124~125℃)の5,5-ジメチル-3-(3-エトキシ-1-メチル-5-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルスルホニル)-2-イソオキサゾリン0.24g(収率73.0%)を得た。

(<sup>1</sup>H-NMR値(CDCl<sub>3</sub>/TMS δ(ppm)) : 4.50(2H, s), 4.27(2H, q), 3.86(3H, s), 3.04(2H, s), 1.49(6H, s), 1.39(3H, t)

#### <製造例18>

5,5-ジメチル-3-(5-フルオロ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン(化合物番号3-0027)の製造

5,5-ジメチル-3-メチルスルホニル-2-イソオキサゾリン21.3g(120.3ミリモル)のN,N-ジメチルホルムアミド200ml溶液に、水酸化ナトリウム19.3g(純度70%、344.6ミリモル)を加え1時間攪拌した。その後、無水炭酸カリウム16.7g(121.0ミリモル), ロングリット18.6g(120.7ミリモル)を加え、更に2時間攪拌後、4-ブロモメチル-5-フルオロ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール31.4g(120.3ミリモル)を氷冷下加えた。その後、室温で2時間攪拌し、反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水および食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、黄色油状物の5,5-ジメチル-3-(5-フルオロ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン29.0g(収率90.3%)を得た。

(<sup>1</sup>H-NMR値(CDCl<sub>3</sub>/TMS δ(ppm)) : 4.24(2H, s), 3.90(3H, s), 2.78(2H, s), 1.42(6H, s)

#### <製造例19>

5,5-ジメチル-3-(5-メトキシ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン(化合物番号3-0028)の製造

5,5-ジメチル-3-(5-フルオロ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン0.5g(1.6ミリモル)のメタノール20ml溶液に、ナトリウムメトキシド0.77g(4.0ミリモル, 28%メタノール溶液)を加え、還流下、4時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水および食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、黄色油状物の5,5-ジメチル-3-(5-メトキシ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イ

ルメチルチオ) - 2-イソオキサゾリン 0.5 g (収率 96.7%) を得た。

(<sup>1</sup>H-NMR値 (CDCl<sub>3</sub>/TMS δ (ppm)) : 4.26 (2H, s), 4.07 (3H, s), 3.72 (3H, s), 2.80 (2H, s), 1.43 (6H, s)

#### <製造例 20>

5, 5-ジメチル-3-(5-メトキシ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルスルホニル)-2-イソオキサゾリン (化合物番号 3-0013) の製造

5, 5-ジメチル-3-(5-メトキシ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン 0.5 g (1.5ミリモル) のクロロホルム 20ml 溶液に、氷冷下、m-クロロ過安息香酸 1.3 g (純度 70%, 7.5ミリモル) を加え 1 時間攪拌した。その後、さらに室温で 12 時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、得られた固体を n-ヘキサンで洗浄し、白色粉末 (融点 113.0~114.0℃) の 5, 5-ジメチル-3-(5-メトキシ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルスルホニル)-2-イソオキサゾリン 0.31 g (収率 58.2%) を得た。

(<sup>1</sup>H-NMR値 (CDCl<sub>3</sub>/TMS δ (ppm)) : 4.60 (2H, s), 4.11 (3H, s), 3.79 (3H, s), 3.10 (2H, s), 1.51 (6H, s)

#### <製造例 21>

3-(5-(2-クロロフェノキシ)-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5, 5-ジメチル-2-イソオキサゾリン (化合物番号 3-0029) の製造

2-クロロフェノール 0.44 g (3.4ミリモル) の N, N-ジメチルホルムアミド 30ml 溶液に、水素化ナトリウム 0.2 g (8.3ミリモル, 純度 60%) を氷冷下で加え、1 時間攪拌した後、更に 5, 5-ジメチル-3-(5-フルオロ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン 0.7 g (2.2ミリモル) を加え、120~130℃ で 5 時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水および食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒) で精製し、黄色油状物の 3-(5-(2-クロロフェノキシ)-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5, 5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 0.63 g (収率 66.7%) を得た。

#### <製造例 22>

3-(5-(2-クロロフェノキシ)-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルスルホニル)-5, 5-ジメチル-2-イソオキサゾリン (化合物番号 3-0014) の製造

3-(5-(2-クロロフェノキシ)-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-

ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 0.63 g (1.5ミリモル) のクロロホルム 20 ml 溶液に、氷冷下、m-クロロ過安息香酸 1.0 g (純度 70%, 5.8ミリモル) を加え 1 時間攪拌した。その後、さらに室温で 12 時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、得られた固体を n-ヘキサンで洗浄し、白色粉末 (融点 67.0~70.0℃) の 3-(5-(2-クロロフェノキシ)-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルスルホニル)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 0.31 g (収率 45.7%) を得た。(<sup>1</sup>H-NMR 値 (CDCl<sub>3</sub>/TMS δ (ppm)) : 7.50-6.91 (4H, m), 4.45 (2H, s), 3.71 (3H, s), 3.03 (2H, s), 1.47 (6H, s)

#### <製造例 23>

3-(5-シクロペンチルオキシ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン (化合物番号 3-0030) の製造

トリフェニルホスフィン 0.43 g (1.6ミリモル) のベンゼン 10 ml 溶液にシクロペンタノール 0.14 g (1.6ミリモル), 5,5-ジメチル-3-(5-ヒドロキシ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン 0.5 g (1.6ミリモル), 及びアゾジカルボン酸ジエチルエステル 0.7 g (40% トルエン溶液, 1.6ミリモル) を加え、室温で 12 時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水および食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒) で精製し、無色透明油状物の 3-(5-シクロペンチルオキシ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 0.52 g (収率 85.2%) を得た。

#### <製造例 24>

3-(5-シクロペンチルオキシ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルスルホニル)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン (化合物番号 3-0015) の製造

3-(5-シクロペンチルオキシ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 0.52 g (1.4ミリモル) のクロロホルム 20 ml 溶液に、氷冷下、m-クロロ過安息香酸 0.85 g (純度 70%, 4.9ミリモル) を加え 1 時間攪拌した。その後、さらに室温で 12 時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、得られた固体を n-ヘキサンで洗浄し、白色粉末 (融点 113.0~114.0℃) の 3-(5-シクロペンチルオキシ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-



4-イルメチルスルホニル)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン0.2g(収率35.5%)を得た。

(<sup>1</sup>H-NMR値(CDCl<sub>3</sub>/TMS δ(ppm)): 5.03(1H, br), 4.60(2H, s), 3.73(3H, s), 3.05(2H, s), 1.88-1.70(8H, m), 1.50(6H, s)

#### <製造例25>

3-(5-シアノ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン(化合物番号3-0031)の製造

5,5-ジメチル-3-(5-フルオロ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン0.5g(1.6ミリモル)のN,N-ジメチルホルムアミド30ml溶液にシアン化ナトリウム0.2g(4.0ミリモル)を加え、40℃で1時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水および食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、黄色油状物の3-(5-シアノ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリンの粗化合物0.9gを得た。

(<sup>1</sup>H-NMR値(CDCl<sub>3</sub>/TMS δ(ppm)): 4.30(2H, s), 4.08(3H, s), 2.81(2H, s), 1.43(6H, s)

#### <製造例26>

3-(5-シアノ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルスルホニル)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン(化合物番号3-0016)の製造

3-(5-シアノ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン0.9g(粗化合物)のクロロホルム50ml溶液に、氷冷下、m-クロロ過安息香酸2.1g(純度70%, 12.2ミリモル)を加え1時間攪拌した。その後、さらに室温で12時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、得られた固体をn-ヘキサンで洗浄し、白色粉末(融点105.0~108.0℃)の3-(5-シアノ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルスルホニル)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン0.43g(収率76.4%)を得た。

(<sup>1</sup>H-NMR値(CDCl<sub>3</sub>/TMS δ(ppm)): 4.73(2H, s), 4.16(3H, s), 3.14(2H, s), 1.53(6H, s)

#### <製造例27>

3-(3,5-ジクロロ-1-エチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン(化合物番号3-0032)の製造

5,5-ジメチル-3-エチルスルホニル-2-イソオキサゾリン0.7g(3.7ミリモル)のN,N-ジメチルホルムアミド30ml溶液に、水硫化ナトリウム0.6g(純度70%, 10.7ミリモル)を加え1時間攪拌した。その後、無水炭酸カリウム0.

5.1 g (3.7ミリモル), ロンガリット 0.56 g (3.6ミリモル) を加え、更に2時間攪拌後、4-ブロモメチル-3,5-ジクロロ-1-エチル-1H-ピラゾール 0.9 g (3.5ミリモル) を氷冷下加えた。その後、室温で2時間攪拌し、反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水および食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒)で精製し、無色透明油状物の3-(3,5-ジクロロ-1-エチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 0.8 g (収率70.8%)を得た。

(<sup>1</sup>H-NMR値 (CDCl<sub>3</sub>/TMS δ (ppm)) : 4.14 (2H, s), 4.14 (2H, q), 2.81 (2H, s), 1.43 (6H, s), 1.42 (3H, t)

#### <製造例28>

3-(3,5-ジクロロ-1-エチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルスルホニル)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン(化合物番号3-0017)の製造

3-(3,5-ジクロロ-1-エチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 0.8 g (2.6ミリモル)のクロロホルム 20 ml 溶液に、氷冷下、m-クロロ過安息香酸 2.0 g (純度70%, 11.6ミリモル)を加え1時間攪拌した。その後、さらに室温で12時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、得られた固体をn-ヘキサンで洗浄し、白色粉末(融点105.0~107.0℃)の3-(3,5-ジクロロ-1-エチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルスルホニル)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 0.41 g (収率46.6%)を得た。

(<sup>1</sup>H-NMR値 (CDCl<sub>3</sub>/TMS δ (ppm)) : 4.48 (2H, s), 4.19 (2H, q), 3.05 (2H, s), 1.51 (6H, s), 1.45 (3H, t)

#### <製造例29>

3-(5-クロロ-3-ジフルオロメチル-1-メチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン(化合物番号3-0020)の製造

5,5-ジメチル-3-エチルスルホニル-2-イソオキサゾリン 1.9 g (10.0ミリモル)のN,N-ジメチルホルムアミド 30 ml 溶液に、水酸化ナトリウム水和物 1.2 g (純度70%, 15.0ミリモル)を加え2時間攪拌した。その後、無水炭酸カリウム 2.1 g (15.0ミリモル)、ロンガリット 2.3 g (15.0ミリモル)及び4-ブロモメチル-5-クロロ-3-ジフルオロメチル-1-メチル-1H-ピラゾール 2.6 g (10.0ミリモル)を加え、さらに室温で15時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒)で精製し、無色粘稠性液体(▲n<sub>D</sub><sup>20</sup>▼=1.5183)の3-(5-クロロ-3-ジフルオロメチル-1-メチル-1H-ピ

ラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 2.1 g (収率 68.0%) を得た。

(<sup>1</sup>H-NMR値 (CDCl<sub>3</sub>/TMS δ (ppm)) : 6.70 (1H, t, J=54.2Hz), 4.24 (2H, s), 3.86 (3H, s), 2.80 (2H, s), 1.42 (6H, s)

<製造例 30>

3-(5-クロロ-3-ジフルオロメチル-1-メチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルスルホニル)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン (化合物番号 3-0018) の製造

3-(5-クロロ-3-ジフルオロメチル-1-メチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 1.8 g (5.8ミリモル) のクロロホルム 15ml 溶液に、氷冷下、m-クロロ過安息香酸 3.6 g (純度 70%、14.5ミリモル) を加え、室温で 22 時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、析出した結晶をヘキサンで洗浄し、白色結晶 (融点 78~79℃) の 3-(5-クロロ-3-ジフルオロメチル-1-メチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルスルホニル)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 1.7 g (収率 85.9%) を得た。

(<sup>1</sup>H-NMR値 (CDCl<sub>3</sub>/TMS δ (ppm)) 6.80 (1H, t, J=54.8Hz), 4.60 (2H, s), 3.91 (3H, s), 3.08 (2H, s), 1.51 (6H, s)

<製造例 31>

5,5-ジメチル-3-(5-メチル-3-トリフルオロメチルイソキサゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン (化合物番号 4-0003) の製造

5,5-ジメチル-3-メチルスルホニル-2-イソオキサゾリン 0.4 g (2.3ミリモル) のN,N-ジメチルホルムアミド 10ml 溶液に、水硫化ナトリウム水和物 0.4 g (純度 70%、4.6ミリモル) を加え 2 時間攪拌した。その後、炭酸カリウム 0.3 g (2.3ミリモル)、ロンガリット 0.4 g (2.3ミリモル) 及び 4-プロモメチル-5-メチル-3-トリフルオロメチルイソキサゾール 0.5 g (1.8ミリモル) を加え、さらに室温で 14 時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒) で精製し、5,5-ジメチル-3-(5-メチル-3-トリフルオロメチルイソキサゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン 0.4 g (収率 70.0%) を得た。

(<sup>1</sup>H-NMR値 (CDCl<sub>3</sub>/TMS δ (ppm)) : 4.11 (2H, s), 2.77 (2H, s), 2.54 (3H, s), 1.42 (6H, s)

<製造例 32>

5,5-ジメチル-3-(5-メチル-3-トリフルオロメチルイソキサゾール-4-イルメチルスルホニル)-2-イソオキサゾリン (化合物番号 4-0001) の製造

5, 5-ジメチル-3-(5-メチル-3-トリフルオロメチルイソキサゾール-4-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン 0.4 g (1.3ミリモル) のクロロホルム 10 ml 溶液に、氷冷下、m-クロロ過安息香酸 0.8 g (純度 70%, 3.2ミリモル) を加え、室温で 4 時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、析出した結晶をヘキサンで洗浄し、白色結晶 (融点 135~136℃) の 5, 5-ジメチル-3-(5-メチル-3-トリフルオロメチルイソキサゾール-4-イルメチルスルホニル)-2-イソオキサゾリン 0.4 g (収率 95.0%) を得た。

(<sup>1</sup>H-NMR値 (CDCl<sub>3</sub>/TMS δ (ppm)) : 4.54 (2H, s), 3.11 (2H, s), 2.61 (3H, s), 1.52 (6H, s)

#### <製造例 33>

[(5-クロロ-3-メチルイソチアゾール-4-イル)-メチルチオ]-5, 5-ジメチル-2-イソオキサゾリン (化合物番号 4-0004) の製造

5, 5-ジメチル-3-メチルスルホニル-2-イソオキサゾリン 0.89 g (5.0ミリモル) の N,N-ジメチルホルムアミド 10 ml 溶液に、室温で水酸化ナトリウム 0.82 g (純度 70%, 10.00ミリモル) を加え 2 時間攪拌した。その後反応溶液中に無水炭酸カリウム 0.70 g (5.00ミリモル)、ロンガリット 0.78 g (5.00ミリモル) 及び 5-クロロ-4-クロロメチル-3-メチルイソチアゾール 0.91 g (5.00ミリモル) を加え、さらに室温で一夜攪拌した。反応終了確認後、水中に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、[(5-クロロ-3-メチルイソチアゾール-4-イル)-メチルチオ]-5, 5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 1.38 g (収率定量的) を得た。

#### <製造例 34>

[(5-クロロ-3-メチルイソチアゾール-4-イル)-メチルスルホニル]-5, 5-ジメチル-2-イソオキサゾリン (化合物番号 4-0002) の製造

[(5-クロロ-3-メチルイソチアゾール-4-イル)-メチルチオ]-5, 5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 1.38 g (5.00ミリモル) のクロロホルム 20 ml 溶液に、m-クロロ過安息香酸 2.96 g (純度 70%, 12.00ミリモル) を氷冷下で加え、1 時間攪拌し、さらに室温で一夜攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、淡黄色粉末 (融点 113~114℃) の [(5-クロロ-3-メチルイソチアゾール-4-イル)-メチルスルホニル]-5, 5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 0.65 g (収率 47.0%) を得た。

(<sup>1</sup>H-NMR値 (CDCl<sub>3</sub>/TMS δ (ppm)) 8.89 (1H, s), 4.67 (2H, s), 3.05 (2H, s), 2.59 (3H, s), 1.51 (6H, s)

## &lt;製造例 3 5&gt;

5, 5-ジメチル-3-[2, 5-ジメチル-4-(1-メトキシイミノエチル)-チオフェン-3-イルメチルチオ]-2-イソオキサゾリン (化合物番号 2-0002) の製造

3-(4-アセチル-2, 5-ジメチルチオフェン-3-イルメチルチオ)-5, 5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 1.0 g (3.4ミリモル) のエタノール 50 ml 溶液に O-メチルヒドロキシルアミン塩酸塩 0.57 g (6.8ミリモル) と酢酸ナトリウム 0.56 g (6.8ミリモル) を加え、還流下、5時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水および食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒) で精製し、黄色油状物の 5, 5-ジメチル-3-[2, 5-ジメチル-4-(1-メトキシイミノエチル)-チオフェン-3-イルメチルチオ]-2-イソオキサゾリン 0.4 g (36.4%) を得た。

(<sup>1</sup>H-NMR値 (CDCl<sub>3</sub>/TMS δ (ppm)) : 4.21 (2H, s), 3.95 (3H, s), 2.76 (2H, s), 2.38 (3H, s), 2.34 (3H, s), 2.13 (3H, s), 1.42 (6H, s)

## &lt;製造例 3 6&gt;

5, 5-ジメチル-3-[2, 5-ジメチル-4-(1-メトキシイミノエチル)-チオフェン-3-イルメチルスルホニル]-2-イソオキサゾリン (化合物番号 2-0001) の製造

5, 5-ジメチル-3-[2, 5-ジメチル-4-(1-メトキシイミノエチル)-チオフェン-3-イルメチルチオ]-2-イソオキサゾリン 0.4 g (1.2ミリモル) のクロロホルム 30 ml 溶液に、m-クロロ過安息香酸 0.61 g (純度 70%, 3.5ミリモル) を氷冷下に加え 1時間攪拌し、さらに室温で 12時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒) で精製し、白色結晶 (融点 95.0~96.0℃) の 5, 5-ジメチル-3-(4-(1-メトキシイミノエチル)-2, 5-ジメチルチオフェン-3-イルメチルスルホニル)-2-イソオキサゾリン 0.35 g (80%) を得た。

(<sup>1</sup>H-NMR値 (CDCl<sub>3</sub>/TMS δ (ppm)) : 4.79 (2H, s), 3.95 (3H, s), 2.93 (2H, s), 2.42 (3H, s), 2.37 (3H, s), 2.17 (3H, s), 1.47 (6H, s)

## &lt;製造例 3 7&gt;

5, 5-ジメチル-3-(4-トリフルオロメチル-ピリジン-3-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン (化合物番号 7-0003) の製造

5, 5-ジメチル-3-エチルスルホニル-2-イソオキサゾリン 0.3 g (1.6ミリモル) の N, N-ジメチルホルムアミド 20 ml 溶液に、水硫化ナトリウム 0.26 g (純度 70%, 4.6ミリモル) を加え 1時間攪拌した。その後、無水炭酸カリウム 0.22 g (1.6ミリモル), ロンガリット 0.25 g (1.6ミリモル) を加え、更に 2時間攪

拌後、3-ブロモメチル-4-トリフルオロメチル-ピリジン 0.3 g (1.3ミリモル) を氷冷下加えた。その後、室温で2時間攪拌し、反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水および食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒：ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒)で精製し、黄色油状物の5,5-ジメチル-3-(4-トリフルオロメチル-ピリジン-3-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン 0.45 g (収率98.9%)を得た。

(<sup>1</sup>H-NMR値 (CDCl<sub>3</sub>/TMS δ (ppm)) : 8.98 (1H, s), 8.70 (1H, d), 7.51 (1H, d), 4.47 (2H, s), 2.79 (2H, s), 1.43 (6H, s)

#### <製造例38>

5,5-ジメチル-3-(4-トリフルオロメチル-ピリジン-3-イルメチルスルホニル)-2-イソオキサゾリン (化合物番号7-0001) および

5,5-ジメチル-3-(4-トリフルオロメチル-ピリジン-N-オキシド-3-イルメチルスルホニル)-2-イソオキサゾリン (化合物番号7-0002) の製造

5,5-ジメチル-3-(4-トリフルオロメチル-ピリジン-3-イルメチルチオ)-2-イソオキサゾリン 0.45 g (1.6ミリモル) のクロロホルム20ml溶液に、氷冷下、m-クロロ過安息香酸 0.77 g (純度70%, 4.5ミリモル) を加え1時間攪拌した。その後、さらに室温で12時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒：ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒)で精製し、淡黄色結晶(融点77.0~80.0℃)の5,5-ジメチル-3-(4-トリフルオロメチル-ピリジン-3-イルメチルスルホニル)-2-イソオキサゾリン 0.06 g (収率12.0%) および 白色結晶(融点114.0~116.0℃)の5,5-ジメチル-3-(4-トリフルオロメチル-ピリジン-N-オキシド-3-イルメチルスルホニル)-2-イソオキサゾリン 0.12 g (収率23.1%)を得た。

5,5-ジメチル-3-(4-トリフルオロメチル-ピリジン-3-イルメチルスルホニル)-2-イソオキサゾリン

(<sup>1</sup>H-NMR値 (CDCl<sub>3</sub>/TMS δ (ppm)) : 8.98 (1H, s), 8.84 (1H, d), 7.64 (1H, d), 4.92 (2H, s), 3.09 (2H, s), 1.52 (6H, s)

5,5-ジメチル-3-(4-トリフルオロメチル-ピリジン-N-オキシド-3-イルメチルスルホニル)-2-イソオキサゾリン

(<sup>1</sup>H-NMR値 (CDCl<sub>3</sub>/TMS δ (ppm)) : 8.50 (1H, s), 8.25 (1H, d), 7.59 (1H, d), 4.81 (2H, s), 3.12 (2H, s), 1.53 (6H, s)

#### <製造例39>

5,5-ジメチル-[(4-メトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン-5-イル)-メチルチオ]-2-イソオキサゾリン (化合物番号8-0002) の製造

5,5-ジメチル-3-メチルスルホニル-2-イソオキサゾリン 0.35 g (2.0

0 ミリモル) のジメチルホルムアミド 10 ml 溶液に、室温で水酸化ナトリウム 0.32 g (純度 70%, 4.00 ミリモル) を加え 2 時間攪拌した。その後反応溶液中に無水炭酸カリウム 0.28 g (2.00 ミリモル)、ロンガリット 0.31 g (2.00 ミリモル) 及び 5-クロロメチル-4-メトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン 0.45 g (2.00 ミリモル) を加え、さらに室温で 2 時間攪拌した。反応終了確認後、水中に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、5,5-ジメチル-[(4-メトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン-5-イル)-メチルスルホニル]-2-イソオキサゾリン 0.55 g (収率 85.9%) を得た。  
<sup>1</sup>H-NMR 値 (CDCl<sub>3</sub>/TMS δ (ppm)) : 8.81 (1H, s), 4.44 (2H, d), 4.12 (3H, s), 2.81 (2H, s), 1.45 (6H, s)

#### <製造例 40>

5,5-ジメチル-[(4-メトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン-5-イル)-メチルスルホニル]-2-イソオキサゾリン (化合物番号 8-0001) の製造

5,5-ジメチル-[(4-メトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン-5-イル)-メチルスルホニル]-2-イソオキサゾリン 0.55 g (1.71 ミリモル) のクロロホルム 20 ml 溶液に、氷冷下で m-クロロ過安息香酸 1.05 g (純度 70%, 4.28 ミリモル) を加え 1 時間攪拌し、さらに室温で 4 時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、白色羽毛状結晶 (融点 175~176℃) の 5,5-ジメチル-[(4-メトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン-5-イル)-メチルスルホニル]-2-イソオキサゾリン 0.45 g (収率 75.0%) を得た。

<sup>1</sup>H-NMR 値 (CDCl<sub>3</sub>/TMS δ (ppm)) : 8.89 (1H, s), 5.00 (2H, d), 4.11 (3H, s), 3.11 (2H, s), 1.53 (6H, s)

#### <製造例 41>

3-(5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン-3-イルチオメチル)-2-トリフルオロメチル-6,7-ジヒドロ-5H-ピラゾロ[5,1-b][1,3]オキサジン (化合物番号 3-0033) の製造

水酸化ナトリウム 0.11 g (2.8 ミリモル) の N,N-ジメチルホルムアミド 15 ml 懸濁液に 3-[5-クロロ-1-(3-ヒドロキシプロピル)-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イル)-メチルスルホニル]-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾール 0.82 g (2.3 ミリモル) の N,N-ジメチルホルムアミド 5 ml 溶液を室温で滴下した。滴下終了後、反応溶液を室温で 30 分攪拌し、その後 100℃ に加熱し 1 時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層をクエン酸水溶液、食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、3-(5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン-3-イルチオメチル)-2-トリフルオロメチル-6,7-ジヒドロ-5H-ピラゾロ[5,1-b][1,3]オキサジン 0.

7.7 g (収率 100%) を得た。

(<sup>1</sup>H-NMR 値 (CDCl<sub>3</sub>/TMS δ (ppm)) : 4.37 (2H, t), 4.19 (2H, t), 4.15 (2H, s), 2.80 (2H, s), 2.31 (2H, m), 1.42 (6H, s)

<製造例 4 2>

3-(5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン-3-イルスルホニルメチル)-2-トリフルオロメチル-6,7-ジヒドロ-5H-ピラゾロ[5,1-b][1,3]オキサジン (化合物番号 3-0019) の製造

3-(6,7-ジヒドロ-3-トリフルオロメチル-5H-ピラゾロ[5,1-b][1,3]オキサジン-4-イル-メチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 0.77 g (2.3 ミリモル) のクロロホルム溶液 20 ml に、氷冷下、m-クロロ過安息香酸 1.25 g (純度 70%, 5.1 ミリモル) を加え 1 時間攪拌した。その後、さらに室温で 12 時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、白色粉末 (融点 151.0-152.0 °C) の 3-(5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン-3-イルスルホニルメチル)-2-トリフルオロメチル-6,7-ジヒドロ-5H-ピラゾロ[5,1-b][1,3]オキサジン 0.36 g (収率 43%) を得た。(<sup>1</sup>H-NMR 値 (CDCl<sub>3</sub>/TMS δ (ppm)) : 4.47 (2H, s), 4.40 (2H, t), 4.23 (2H, t), 3.09 (2H, s), 2.34 (2H, m), 1.50 (6H, s)

<製造例 4 3>

3-(5-クロロ-1-メチル-3-トリフルオロメチルピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン (化合物番号 3-0186) の製造

5,5-ジメチル-3-エタンスルホニル-2-イソオキサゾリン 6.84 g (35.8 ミリモル) の N,N-ジメチルホルムアミド 200 ml 溶液に、室温にて水酸化ナトリウム水和物 5.59 g (純度 70%, 69.8 ミリモル) を加え 1 時間攪拌した。その後、無水炭酸カリウム 4.94 g (35.8 ミリモル) 及びロンガリット 5.51 g (35.8 ミリモル) を加え、更に 4-ブロモメチル-5-クロロ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール 9.46 g (34.1 ミリモル) を加えた。その後、室温で一夜攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水中に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、3-(5-クロロ-1-メチル-3-トリフルオロメチルピラゾール-4-イルメチルチオ)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 8.97 g (収率: 80.3%) を得た。

<製造例 4 4>

3-(5-クロロ-1-メチル-3-トリフルオロメチルピラゾール-4-イルメタンスルホニル)-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン (化合物番号 3-0039) の製造



3-(5-クロロ-1-メチル-3-トリフルオロメチルピラゾール-4-イルメチルチオ)-5, 5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 8.97 g (27.4ミリモル) のクロロホルム 300 ml 溶液に、氷冷下にてm-クロロ過安息香酸 16.87 g (純度 70%, 68.4ミリモル) を加え1時間攪拌した。その後、室温で一夜攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水中に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、得られた固体をn-ヘキサンで洗浄し、白色粉末(融点 115.0~116.0℃)の3-(5-クロロ-1-メチル-3-トリフルオロメチルピラゾール-4-イルメタンスルホニル)-5, 5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 9.36 g (収率 95.1%) を得た。  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS δ (ppm)) : 4.63 (2H, s), 3.95 (3H, s), 3.10 (2H, s), 1.52 (6H, s)

#### <製造例 45>

3-(5-ジフルオロメトキシ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5, 5-ジメチル-2-イソオキサゾリンの製造(化合物番号 3-0187)

3-(5-ヒドロキシ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5, 5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 90.3 g (0.29モル) のテトラヒドロフラン 1000 ml 溶液に、室温にて粉末状水酸化カリウム 49.4 g (0.88モル) 及びテトラn-ブチルアンモニウムブロミド 0.94 g (2.9ミリモル) を加えた。さらに系内の温度が 20℃ 以下となるように冷却しながら、反応系内が飽和となるように過剰量のクロロジフルオロメタンを導入した。その後室温にて 17 時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を氷水に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水及び飽和食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧下留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し 3-(5-ジフルオロメトキシ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5, 5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 66.6 g (純度: 85%、収率: 54.0%) を得た。

#### <製造例 46>

3-(5-ジフルオロメトキシ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメタンスルホニル)-5, 5-ジメチル-2-イソオキサゾリンの製造(化合物番号 3-0188)

3-(5-ジフルオロメトキシ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ)-5, 5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 56.5 g (0.16モル) のクロロホルム 1000 ml 溶液に、氷冷下にてm-クロロ過安息香酸 157.6 g (純度: 70%、0.64モル) を加えた。さらに室温にて 4 時間攪拌した。反応終了確認後、反応液の不溶物を濾別した。得られた濾液を氷水に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を 10% 水酸化ナトリウム水溶液、水、亜硫酸水素ナトリウム溶液、飽和食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減

圧下溶媒を留去し、残渣をn-ヘキサンで洗浄し白色結晶（融点：129.0～130.0℃）の3-（5-ジフルオロメトキシ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメタンスルホニル）-5, 5-ジメチル-2-イソオキサゾリン52.7g（収率：86.0%）を得た。

<sup>1</sup>H-NMR値（CDCl<sub>3</sub>/TMS δ（ppm））：6.83（1H, t, J=71.9Hz）, 4.60（2H, s）, 3.88（3H, s）, 3.11（2H, s）, 1.52（6H, s）

#### <製造例47>

3-（5-ジフルオロメトキシ-1-エチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ）-5, 5-ジメチル-2-イソオキサゾリンの製造（化合物番号3-0189）

3-（1-エチル-5-ヒドロキシ-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ）-5, 5-ジメチル-2-イソオキサゾリン34.7g（107.3ミリモル）のジクロロメタン100ml溶液に、粉末状水酸化カリウム30.1g（536.6ミリモル）及びテトラn-ブチルアンモニウムブロミド0.5gを加えた。さらに反応系内が飽和となるように過剰量のクロロジフルオロメタンを導入した。その後室温にて3時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水中に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を水及び飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し3-（5-ジフルオロメトキシ-1-エチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ）-5, 5-ジメチル-2-イソオキサゾリン26.3g（収率：65.5%）を得た。

<sup>1</sup>H-NMR値（CDCl<sub>3</sub>/TMS δ（ppm））：6.71（1H, t, J=72.1Hz）, 4.19（2H, s）, 4.13（2H, q）, 2.78（2H, s）, 1.45（3H, t）, 1.41（6H, s）

#### <製造例48>

3-（5-ジフルオロメトキシ-1-エチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメタンスルホニル）-5, 5-ジメチル-2-イソオキサゾリンの製造（化合物番号3-0190）

3-（5-ジフルオロメトキシ-1-エチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメチルチオ）-5, 5-ジメチル-2-イソオキサゾリン18.5g（49.6ミリモル）のクロロホルム200ml溶液に、氷冷下にてm-クロロ過安息香酸30.5g（純度：70%、123.9ミリモル）を加えた。その後室温にて一夜攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水中に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をn-ヘキサンで洗浄し白色粉末（融点：98～100℃）の3-（5-ジフルオロメトキシ-1-エチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イルメタンスルホニル）-5, 5-ジメチル-2-イソオキサゾリン19.3g（収率：96.0%）を得

た。

$^1\text{H}$ -NMR値 ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$   $\delta$  (ppm)) : 6.83 (1H, t,  $J=7.2$ . 0 Hz), 4.60 (2H, s), 4.19 (2H, q), 3.11 (2H, s), 1.52 (6H, s), 1.49 (3H, t)

(中間体の製造例)

<参考例1>

3-クロロ-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリンの製造

グリオキシル酸アルドオキシム182.7 g (2.05モル) の1,2-ジメトキシエタン2 l 溶液に、65~70℃でN-クロロこはく酸イミド534.0 g (4.0モル) を徐々に加えた後、1時間加熱還流した。氷冷下、炭酸水素カリウム1440.0 g (14.4モル) 及び水10 ml を加えた後、2-メチルプロペン360.0 g (6.4モル) を反応溶液に加え、室温で24時間攪拌した。反応溶液を水中に注ぎジイソプロピルエーテルで抽出した。得られた有機層を水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、黄色粘調性液体の3-クロロ-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン107.7 g (収率40.0%) を得た。

( $^1\text{H}$ -NMR値 ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$   $\delta$  (ppm)) : 2.93 (2H, s), 1.47 (6H, s)

<参考例2>

3-クロロ-5-エチル-5-メチル-2-イソオキサゾリンの製造

グリオキシル酸アルドオキシム20.6 g (231.7ミリモル) の1,2-ジメトキシエタン500 ml 溶液に、60℃でN-クロロこはく酸イミド61.9 g (463.4ミリモル) を徐々に加えた。加え終わった後、10分間加熱還流した。次に、氷冷下、2-メチル-1-ブテン50 ml (463.4ミリモル)、炭酸水素カリウム98.9 g (1622ミリモル) 及び水10 ml を加え12時間攪拌した。反応溶液を水中に注ぎn-ヘキサンで抽出した。得られた有機層を水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、淡黄色粘調性液体の3-クロロ-5-エチル-5-メチル-2-イソオキサゾリン13.9 g (収率40.6%) を得た。

( $^1\text{H}$ -NMR値 ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$   $\delta$  (ppm)) : 2.91 (2H, ABq,  $J=17.0$ ,  $\Delta\nu=46.1\text{Hz}$ ), 1.73 (2H, q), 1.42 (3H, s), 0.96 (3H, t)

<参考例3>

3-ベンジルチオ-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリンの製造

ベンジルメルカプタン2.8 g (22.5ミリモル) のN,N-ジメチルホルムアミド50 ml 溶液に、窒素気流下、無水炭酸カリウム3.2 g (23.2ミリモル) 及び3-クロロ-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン3.0 g (22.5ミリモル) を加え100℃で2時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、黄色油状物質 (屈折率 $\Delta n_D^{20}=1.5521$ ) の3-ベンジルチオ-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン3.1 g (収率62.0%) を得た。

( $^1\text{H}$ -NMR値 ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$   $\delta$  (ppm)) : 7.24-7.39 (5H, m), 4.26 (2H, s), 2.77 (2H, s),

1. 40 (6H, s)

<参考例4>

3-(2,6-ジフルオロベンジルスルフィニル)-5-エチル-5-メチル-2-イソオキサゾリンの製造

3-(2,6-ジフルオロベンジルチオ)-5-エチル-5-メチル-2-イソオキサゾリン 4.1 g (15.0ミリモル) のクロロホルム 50 ml 溶液に、氷冷下、m-クロロ過安息香酸 4.6 g (純度70%、18.8ミリモル) を加え1時間攪拌した。その後、さらに室温で12時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、炭酸カリウム水溶液、水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒)で精製し、白色粉末(融点30℃以下)の3-(2,6-ジフルオロベンジルスルフィニル)-5-エチル-5-メチル-2-イソオキサゾリン 1.5 g (収率34.8%)を得た。

(<sup>1</sup>H-NMR値(CDCl<sub>3</sub>/TMS δ(ppm)) : 7.39-7.28 (1H, m)、7.03-6.94 (2H, m)、4.38 (2H, s)、3.04 (1H, ABq, J=17.2, Δν=85.7Hz) + 3.12 (1H, s)、1.75 (2H, m)、1.44 (3H, s) + 1.41 (3H, s)、0.97 (3H, m)

<参考例5>

3-(2,6-ジフルオロベンジルスルホニル)-5-エチル-5-メチル-2-イソオキサゾリンの製造

3-(2,6-ジフルオロベンジルスルフィニル)-5-エチル-5-メチル-2-イソオキサゾリン 0.8 g (2.8ミリモル) のクロロホルム 50 ml 溶液に、氷冷下、m-クロロ過安息香酸 1.0 g (純度70%、4.1ミリモル) を加え1時間攪拌した。その後、さらに室温で12時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、炭酸カリウム水溶液、水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒)で精製し、白色粉末(融点64~65℃)の3-(2,6-ジフルオロベンジルスルホニル)-5-エチル-5-メチル-2-イソオキサゾリン 0.6 g (収率75.0%)を得た。

(<sup>1</sup>H-NMR値(CDCl<sub>3</sub>/TMS δ(ppm)) : 7.36-7.46 (1H, m)、6.98-7.04 (2H, m)、4.73 (2H, s)、3.04 (2H, ABq, J=17.2, Δν=51.1Hz)、1.77 (2H, q)、1.46 (3H, s)、0.97 (3H, t)

<参考例6>

5,5-ジメチル-3-メチルスルホニル-2-イソオキサゾリンの製造

3-クロロ-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリン 143.0 g (1.07モル) のN,N-ジメチルホルムアミド 500 ml 溶液に、氷冷下、メチルメルカプタンナトリウム水溶液 1.0 kg (含量15%、2.14モル) を滴下し、その後室温で12時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、5,

5-ジメチル-3-メチルチオ-2-イソオキサゾリンを115.0 g (収率74.1%) 得た。この抽出物(741.2ミリモル)をクロロホルム1 l に溶解し、氷冷下、m-クロロ過安息香酸392.0 g (純度70%、1.59モル)を加え1時間攪拌した。その後、さらに室温で12時間攪拌した。反応終了後、析出したm-クロロ安息香酸を濾別し、濾液を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、水、炭酸水素ナトリウム水溶液及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をジイソプロピルエーテルで洗浄し、白色粉末(融点82~84℃)の5,5-ジメチル-3-メチルスルホニル-2-イソオキサゾリン77.6 g (収率59.1%)を得た。  
(<sup>1</sup>H-NMR値(CDCl<sub>3</sub>/TMS δ (ppm)) : 3.26 (3H, s), 3.12 (2H, s), 1.51 (6H, s)

<参考例7>

5,5-ジメチル-3-エチルチオ-2-イソオキサゾリンの製造

3-クロロ-5,5-ジメチル-2-イソオキサゾリンを含有した反応溶液に、エチルメルカプタン560.0 g (9.0モル)および水酸化ナトリウム360.0 g (9.0モル)の水溶液1500 mlを加えた。その後、60~70℃で16時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水および食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、濃赤色油状の5,5-ジメチル-3-エチルチオ-2-イソオキサゾリンの粗化合物270.0 g得た。

<参考例8>

5,5-ジメチル-3-エチルスルホニル-2-イソオキサゾリンの製造

5,5-ジメチル-3-エチルチオ-2-イソオキサゾリンの粗油状物270.0 g (1.7モル)をクロロホルム1.0 l に溶解し、氷冷下、m-クロロ過安息香酸1050 g (純度70%、6.1モル)を加え1時間攪拌し、その後、さらに室温で12時間攪拌した。反応終了確認後、析出したm-クロロ安息香酸を濾別し、濾液を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をn-ヘキサンで洗浄し、白色粉末の5,5-ジメチル-3-エチルスルホニル-2-イソオキサゾリン133.6 g (収率65.4%)を得た。

<参考例9>

1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-5-オールの製造

トリフルオロアセト酢酸エチルエステル34.1 g (184.9ミリモル)のエタノール500 ml溶液にフェニルヒドラジン20 g (184.9ミリモル)及び濃塩酸4 mlを加えた後、1時間加熱還流した。反応終了後、減圧下溶媒を大部分留去し、残渣に水を加えて結晶を析出させた。ろ過し、得られた結晶をろ液が中性になるまで水で洗浄した後、乾燥して、黄土色結晶の1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-5-オール37.1 g (収率87.9%)を得た。

(<sup>1</sup>H-NMR値(CDCl<sub>3</sub>/TMS δ (ppm)) : 7.68-7.41 (5H, m), 5.86 (1H, s), 3.71 (1H, s)

<参考例10>

5-クロロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-カ

# ルボアルデヒドの製造

N, N-ジメチルホルムアミド 7.7 g (105.2 ミリモル) に、氷冷下、オキシ塩化リン 3.6 g (219.1 ミリモル) を加えた。次に、室温で 1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-5-オール 20 g (87.7 ミリモル) を加えた後、1 時間加熱還流した。反応終了後、氷冷下、反応溶液を水中に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒) で精製し、白色結晶の 5-クロロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-カルボアルデヒド 19.1 g (収率 79.1%) を得た。

(<sup>1</sup>H-NMR 値 (CDCl<sub>3</sub>/TMS δ (ppm)) : 10.06 (1H, s), 7.57 (5H, s)

## <参考例 11>

### (5-クロロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イル)-メタノールの製造

水素化リチウムアルミニウム 0.21 g (5.5 ミリモル) の THF 70 ml 溶液を -30℃ に冷却し、5-クロロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-カルボアルデヒド 3 g (10.9 ミリモル) のテトラヒドロフラン 30 ml 溶液を徐々に加えた。さらに -30℃ で 30 分間攪拌した。反応終了後、酢酸エチルを加えて攪拌した後、水を加え、しばらく攪拌した。この反応混合物を減圧ろ過し、ろ液を酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、白色結晶の (5-クロロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イル)-メタノール 3.0 g (収率 99.9%) を得た。

(<sup>1</sup>H-NMR 値 (CDCl<sub>3</sub>/TMS δ (ppm)) : 7.54-7.51 (5H, m), 4.71 (2H, d), 1.79 (1H, b)

## <参考例 12>

### 4-ブロモメチル-5-クロロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾールの製造

(5-クロロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イル)-メタノール 3.0 g (10.9 ミリモル) のジエチルエーテル 60 ml 溶液を -10℃ に冷却し、三臭化リン 1.0 g (3.8 ミリモル) を加え、さらに室温で 1 時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、白色結晶の 4-ブロモメチル-5-クロロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール 3.6 g (収率 95.8%) を得た。

(<sup>1</sup>H-NMR 値 (CDCl<sub>3</sub>/TMS δ (ppm)) : 7.58-7.48 (5H, m), 4.48 (2H, s)

## <参考例 13>

### 5-フルオロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-カルボアルデヒドの製造

5-クロロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-カ

ルポアルデヒド 33.0 g (120.1 ミリモル) のジメチルスルホキシド 500 ml 溶液に、ふっ化カリウム 10.5 g (180.2 ミリモル) を加え、100℃で2時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒) で精製し、5-フルオロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-カルボアルデヒド 26.5 g (収率 85.0%) を得た。

(<sup>1</sup>H-NMR値 (CDCl<sub>3</sub>/TMS δ (ppm)) : 9.96 (1H, s), 7.68-7.51 (5H, m)

<参考例 14>

(5-フルオロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イル)-メタノールの製造

水素化ホウ素ナトリウム 1.6 g (41.0 ミリモル) のメタノール 300 ml 溶液に、氷冷下、5-フルオロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-カルボアルデヒド 26.5 g (102.5 ミリモル) のメタノール 200 ml 溶液を加え、0℃で30分間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、(5-フルオロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イル)-メタノール 28.5 g (収率 100%) を得た。

(<sup>1</sup>H-NMR値 (CDCl<sub>3</sub>/TMS δ (ppm)) : 7.65-7.41 (5H, m), 4.68 (2H, d), 1.73 (1H, t)

<参考例 15>

4-ブロモメチル-5-フルオロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾールの製造

(5-フルオロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イル)-メタノール 27.5 g (105.7 ミリモル) のジエチルエーテル 300 ml 溶液を0℃に冷却し、三臭化りん 10.0 g (37.0 ミリモル) を加え、さらに室温で2時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎジエチルエーテルで抽出した。得られた有機層を食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、4-ブロモメチル-5-フルオロ-1-フェニル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール 30.3 g (収率 88.8%) を得た。

(<sup>1</sup>H-NMR値 (CDCl<sub>3</sub>/TMS δ (ppm)) : 7.66-7.42 (5H, m), 4.44 (2H, s)

<参考例 16>

1-tert-ブチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-5-オールの製造

トリフルオロアセト酢酸エチルエステル 552.3 g (3.0 モル) のエタノール 1500 ml 溶液に tert-ブチルヒドラジン塩酸塩 373.8 g (3.0 モル) 及び濃塩酸 50 ml を加えた後、2日間加熱還流した。反応終了後、減圧下溶媒を大部分留去し、残渣を水中に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣を n-ヘキサンで洗浄し、白色粉末の 1-tert-ブチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-5

ーオール 369.0 g (収率 59.1%) を得た。

<参考例 17>

1-tert-ブチル-5-クロロ-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-カルボアルデヒドの製造

N, N-ジメチルホルムアミド 87.7 g (1.2 モル) に、氷冷下、オキシ塩化リン 462.0 g (3.0 モル) を加えた。次に、室温で 1-tert-ブチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-5-オール 208.2 g (1.0 モル) を加えた後、10 時間加熱還流した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を水、5% 水酸化ナトリウム水溶液及び水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒: ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒)で精製し、白色結晶の 1-tert-ブチル-5-クロロ-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-カルボアルデヒド 131.5 g (収率 21.7%) を得た。

(<sup>1</sup>H-NMR 値 (CDCl<sub>3</sub>/TMS δ (ppm)): 9.97 (1H, d), 1.76 (9H, s)

<参考例 18>

(1-tert-ブチル-5-クロロ-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イル)-メタノールの製造

1-tert-ブチル-5-クロロ-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-カルボアルデヒド 39.9 g (156.9 ミリモル) のメタノール 300 ml 溶液を 0℃ に冷却し、水素化ホウ素ナトリウム 6.5 g (172.6 ミリモル) を徐々に加え、さらに室温で 3 時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、(1-tert-ブチル-5-クロロ-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イル)-メタノール 37.7 g (収率 93.6%) を得た。

(<sup>1</sup>H-NMR 値 (CDCl<sub>3</sub>/TMS δ (ppm)): 4.60 (2H, d), 1.72 (9H, s), 1.58 (1H, t)

<参考例 19>

4-プロモメチル-1-tert-ブチル-5-クロロ-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾールの製造

(1-tert-ブチル-5-クロロ-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イル)-メタノール 9.2 g (35.7 ミリモル) のジエチルエーテル 100 ml 溶液を -10℃ に冷却し、三臭化リン 11.6 g (42.9 ミリモル) を加え、さらに室温で一夜攪拌した。反応終了後、反応溶液を氷水中に注ぎジエチルエーテルで抽出した。得られた有機層を食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、4-プロモメチル-1-tert-ブチル-5-クロロ-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール 10.0 g (収率 87.3%) を得た。

<参考例 20>

(1-tert-ブチル-5-クロロ-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イル)-メタンチオールの製造

水硫化ナトリウム水和物 21.8 g (純度 70%、272.2 ミリモル) の N, N-ジメ



チルホルムアミド 300 ml 溶液に 4-ブロモメチル-1-tert-ブチル-5-クロロ-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール 43.5 g (136.1 ミリモル) を加え、さらに室温で一夜攪拌した。反応終了後、反応溶液を氷水中に注ぎジエチルエーテルで抽出した。得られた有機層を食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、(1-tert-ブチル-5-クロロ-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イル)-メタンチオール 32.3 g (収率 87.0%) を得た。

(<sup>1</sup>H-NMR 値 (CDCl<sub>3</sub>/TMS δ (ppm)) : 3.65 (2H, d), 1.90 (1H, t), 1.70 (9H, s)

<参考例 2 1>

1-tert-ブチル-5-メトキシ-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾールの製造

1-tert-ブチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-5-オール 18.8 g (90.3 ミリモル) の N, N-ジメチルホルムアミド 100 ml 溶液に、室温で無水炭酸カリウム 15.0 g (108.4 ミリモル) 及びヨウ化メチル 19.3 g (135.5 ミリモル) を加え、さらに 15 時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎジエチルエーテルで抽出した。得られた有機層を水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、1-tert-ブチル-5-メトキシ-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール 20.0 g (収率 99.8%) を得た。

<参考例 2 2>

1-tert-ブチル-4-クロロメチル-5-メトキシ-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾールの製造

1-tert-ブチル-5-メトキシ-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール 20.0 g (90.1 ミリモル) の酢酸 90 ml 溶液に、パラホルムアルデヒド 5.4 g (ホルムアルデヒド換算 180.2 ミリモル) 及び濃塩酸 20 ml を加え 60℃ で 30 分間加熱攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎジイソプロピルエーテルで抽出した。得られた有機層を水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、1-tert-ブチル-4-クロロメチル-5-メトキシ-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール 21.7 g (収率 89.0%) を得た。

<参考例 2 3>

3-メトキシ-1-メチル-5-トリフルオロメチル-1H-ピラゾールの製造

3-ヒドロキシ-1-メチル-5-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール 10.0 g (60.2 ミリモル) の N, N-ジメチルホルムアミド 50 ml 溶液に、室温で無水炭酸カリウム 10.0 g (72.3 ミリモル) 及びヨウ化メチル 12.8 g (90.3 ミリモル) を加え、さらに 15 時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎジエチルエーテルで抽出した。得られた有機層を水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、3-メトキシ-1-メチル-5-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール 9.8 g (収率 90.7%) を得た。

<参考例 2 4>

4-クロロメチル-3-メトキシ-1-メチル-5-トリフルオロメチル-1H-ピラゾールの製造

3-メトキシ-1-メチル-5-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール1.00 g (5.6ミリモル)の酢酸25ml溶液に、パラホルムアルデヒド0.45 g (ホルムアルデヒド換算15.0ミリモル)及び濃塩酸5mlを加え80℃で2時間加熱攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎ炭酸カリウムを用いて中和した後、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒：ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒)で精製し4-クロロメチル-3-メトキシ-1-メチル-5-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール0.83 g (収率65.0%)を得た。

<参考例25>

5-フルオロ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-カルボアルデヒドの製造

5-クロロ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-カルボアルデヒド60.4 g (282.7ミリモル)のジメチルスルホキシド700ml溶液に、ふっ化カリウム42.0 g (711.9ミリモル)を加え、120~140℃で5時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水および食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒：ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒)で精製し、5-フルオロ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-36.8 g (収率66.0%)を得た。

<参考例26>

(5-フルオロ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イル)-メタノールの製造

水素化ホウ素ナトリウム3.9 g (102.6ミリモル)のメタノール500mlに溶液、氷冷下、5-フルオロ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-カルボアルデヒド36.8 g (187.6ミリモル)のメタノール200ml溶液を加えた。0℃で30分間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水および食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、(5-フルオロ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-イル)-メタノール35.4 g (収率95.4%)を得た。

<参考例27>

4-プロモメチル-5-フルオロ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾールの製造

5-フルオロ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-カルボアルデヒド35.4 g (178.7ミリモル)のジエチルエーテル500ml溶液を-30℃に冷却し、三臭化りん54.0 g (199.5ミリモル)を加えた。室温で12時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎジエチルエーテルで抽出した。得られた有機層を水及び食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、4-プロモメチル-5-フルオロ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール31.4 g (収率80.8%)を得た。

## &lt;参考例 28&gt;

## (エトキシカルボニル) マロンジアルデヒドの製造

水素化ナトリウム 12.6 g (純度 60%, 525.0 ミリモル) をジエチルエーテルで数回デカントした後、ジエチルエーテル 500 ml 溶液とした。そして、窒素気流下、0~10℃で、ギ酸エチル 19.4 g (2.6 モル) および 3, 3-ジエトキシプロピオン酸エチルエステル 50 g (262.0 ミリモル) を加えた。その後、室温で 15 時間攪拌し、反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎ、ジエチルエーテルで洗浄した。得られた水層を塩酸で pH 1 とした後、ジクロロメタンで抽出した。更に、得られた有機層を食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、濃赤色油状の (エトキシカルボニル) マロンジアルデヒドの粗化合物 37.6 g (収率 100%) を得た。

(<sup>1</sup>H-NMR 値 (CDCl<sub>3</sub>/TMS δ (ppm)) : 9.09 (2H, s), 5.26 (1H, s), 4.27 (2H, q), 1.28 (3H, t)

## &lt;参考例 29&gt;

## 1H-ピラゾール-4-カルボン酸エチルエステルの製造

(エトキシカルボニル) マロンジアルデヒド 27.6 g (192 ミリモル) のエタノール 150 ml 溶液に氷冷下、ヒドラジン 6.2 g (193 ミリモル) を加え、室温で 17 時間攪拌した。その後、減圧下エタノールを留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ジクロロメタン-酢酸エチル混合溶媒) で精製し、黄色結晶の 1H-ピラゾール-4-カルボン酸エチルエステル 19.4 g (72.4%) を得た

(<sup>1</sup>H-NMR 値 (CDCl<sub>3</sub>/TMS δ (ppm)) : 8.08 (2H, s), 5.30 (1H, s), 4.31 (2H, q), 1.36 (3H, t)

## &lt;参考例 30&gt;

## 1-エチル-1H-ピラゾール-4-カルボン酸エチルエステルの製造

1H-ピラゾール-4-カルボン酸エチルエステル 1.5 g (10.7 ミリモル) の N, N-ジメチルホルムアミド 50 ml 溶液に無水炭酸カリウム 3.7 g (26.8 ミリモル), ヨウ化エチル 4.2 g (26.6 ミリモル) を加え、室温で 20 時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水および食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒) で精製し、黄色油状物の 1-エチル-1H-ピラゾール-4-カルボン酸エチルエステル 1.6 g (収率 88.9%) を得た。

(<sup>1</sup>H-NMR 値 (CDCl<sub>3</sub>/TMS δ (ppm)) : 7.90 (2H, s), 4.28 (2H, q), 4.18 (2H, q), 1.51 (3H, t), 1.35 (3H, t)

## &lt;参考例 31&gt;

## 3, 5-ジクロロ-1-エチル-1H-ピラゾール-4-カルボン酸エチルエステルの製造

1-エチル-1H-ピラゾール-4-カルボン酸エチルエステル 1.6 g (9.5 ミリモル), N-クロロコハク酸イミド 5.1 g (38.3 ミリモル) をガラス封管に入れ、160℃で 6 時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、反応物を四塩化炭素およびクロロホルムで洗浄、減圧ろ過した。得られたろ液 (有機層) を水および食塩水で洗浄後

、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒)で精製し、黄色油状物の3,5-ジクロロ-1-エチル-1H-ピラゾール-4-カルボン酸エチルエステル1.0 g (収率44.2%)を得た。

(<sup>1</sup>H-NMR値(CDCl<sub>3</sub>/TMS δ(ppm)): 4.36(2H, q), 4.21(2H, q), 1.44(3H, t), 1.38(3H, t)

<参考例32>

(3,5-ジクロロ-1-エチル-1H-ピラゾール-4-イル)メタノールの製造  
水素化リチウムアルミニウム0.16 g (4.2ミリモル)のテトラヒドロフラン70 ml 溶液を-50℃に冷却し、3,5-ジクロロ-1-エチル-1H-ピラゾール-4-カルボン酸エチルエステル1.0 g (4.2ミリモル)のテトラヒドロフラン30 ml 溶液をゆっくり滴下し、更に-50℃で3時間攪拌した。反応終了確認後、酢酸エチルを加えて、しばらく攪拌した後、更に水を加え、しばらく攪拌した。減圧ろ過し、ろ液を酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水および食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、茶色油状物の(3,5-ジクロロ-1-エチル-1H-ピラゾール-4-イル)メタノール0.82 g (収率100%)を得た。

(<sup>1</sup>H-NMR値(CDCl<sub>3</sub>/TMS δ(ppm)): 4.52(2H, s), 4.16(2H, q), 1.43(3H, t)

<参考例33>

4-ブロモメチル-3,5-ジクロロ-1-エチル-1H-ピラゾールの製造  
(3,5-ジクロロ-1-エチル-1H-ピラゾール-4-イル)メタノール0.82 g (4.2ミリモル)のジエチルエーテル50 ml 溶液を-30℃に冷却し、三臭化リン1.3 g (4.8ミリモル)を加え、更に室温で12時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水および食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、黄色油状物の4-ブロモメチル-3,5-ジクロロ-1-エチル-1H-ピラゾール0.9 g (収率81.8%)を得た。

(<sup>1</sup>H-NMR値(CDCl<sub>3</sub>/TMS δ(ppm)): 4.33(2H, s), 4.13(2H, q), 1.43(3H, t)

<参考例34>

3-ジフルオロメチル-1-メチル-1H-ピラゾール-5-オールの製造  
ジフルオロアセト酢酸エチルエステル30.0 g (180.6ミリモル)のエタノール200 ml 溶液にメチルヒドラジン8.3 g (180.6ミリモル)及び濃塩酸5 ml を加えた後、2日間加熱還流した。反応終了後、減圧下溶媒を大部分留去した。残渣を水中に注ぎクエン酸でpH4とした後、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒)で精製し、3-ジフルオロメチル-1-メチル-1H-ピラゾール-5-オール8.9 g (収率33.3%)を得た。

<参考例35>

5-クロロ-3-ジフルオロメチル-1-メチル-1H-ピラゾール-4-カルボアルデヒドの製造  
N,N-ジメチルホルムアミド7.9 g (108.0ミリモル)に、氷冷下、オキシ塩化

リン4 1.6 g (270.1ミリモル)を加えた。次に、室温で3-ジフルオロメチルー1-メチルー1H-ピラゾール-5-オール8.0 g (54.0ミリモル)を加えた後、4時間加熱還流した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を水、5%水酸化ナトリウム水溶液及び水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒)で精製し、白色結晶の5-クロロ-3-ジフルオロメチルー1-メチルー1H-ピラゾール-4-カルボアルデヒド7.7 g (収率73.3%)を得た。<sup>1</sup>H-NMR値(CDCl<sub>3</sub>/TMS δ(ppm)):9.96(1H, s), 6.90(1H, t, J=53.6Hz), 3.93(3H, s)

<参考例36>

(5-クロロ-3-ジフルオロメチルー1-メチルー1H-ピラゾール-4-イル)-メタノールの製造

5-クロロ-3-ジフルオロメチルー1-メチルー1H-ピラゾール-4-カルボアルデヒド7.2 g (37.0ミリモル)のメタノール100ml溶液を0℃に冷却し、水素化ホウ素ナトリウム2.1 g (55.5ミリモル)を徐々に加え、さらに室温で3時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、(5-クロロ-3-ジフルオロメチルー1-メチルー1H-ピラゾール-4-イル)-メタノール3.8 g (収率52.1%)を得た。

<sup>1</sup>H-NMR値(CDCl<sub>3</sub>/TMS δ(ppm)):6.70(1H, t, J=40.8Hz), 4.63(2H, s), 3.86(3H, s), 1.79(1H, br)

<参考例37>

4-ブロモメチルー5-クロロ-3-ジフルオロメチルー1-メチルー1H-ピラゾールの製造

(5-クロロ-3-ジフルオロメチルー1-メチルー1H-ピラゾール-4-イル)-メタノール2.0 g (10.0ミリモル)のジエチルエーテル50ml溶液を-10℃に冷却し、三臭化リン1.0 g (3.5ミリモル)を加え、さらに室温で一夜攪拌した。反応終了後、反応溶液を氷水中に注ぎジエチルエーテルで抽出した。得られた有機層を食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、4-ブロモメチルー5-クロロ-3-ジフルオロメチルー1-メチルー1H-ピラゾール2.6 g (収率100.0%)を得た。

<参考例38>

トリフルオロアセトアルデヒドオキシムエーテレートの製造

トリフルオロアセトアルデヒドヘミエチルアセタール50.0 g (347.0ミリモル)のメタノール80ml溶液に、ヒドロキシルアミン塩酸塩24.1 g (347.0ミリモル)、水160mlを加え、氷冷下、50%水酸化ナトリウム水溶液80.0 g (1.7モル)を滴下した。滴下終了後室温で6時間攪拌した。反応終了後、10%塩酸を加えてpH6とし、ジエチルエーテルで抽出した。減圧下溶媒を留去し、残渣を蒸留し、トリフルオロアセトアルデヒドオキシムエーテレート24.7 g (収率38.0%)を得

た。

<参考例 3 9>

トリフルオロアセトヒドロキシモイルプロミドエーテレート<sup>(1)</sup>の製造

トリフルオロアセトアルデヒドオキシムエーテレート 24.7 g (131.7 ミリモル) の N, N-ジメチルホルムアミド 50 ml 溶液に、氷冷下、N-ブromoこはく酸イミド 38.8 g (218.0 ミリモル) の N, N-ジメチルホルムアミド 125 ml 溶液を加え、室温で 3 時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎジエチルエーテルで抽出した。得られた有機層を食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣を蒸留し、褐色油状物質のトリフルオロアセトヒドロキシモイルプロミドエーテレート 33.3 g (収率 95.0%) を得た。

(<sup>1</sup>H-NMR 値 (CDCl<sub>3</sub>/TMS δ (ppm)) : 9.30 (1H, s)

<参考例 4 0>

4-エトキシカルボニル-5-メチル-3-トリフルオロメチルイソキサゾールの製造

アセト酢酸エチル 6.7 g (51.3 ミリモル) のメタノール 80 ml 溶液に、ナトリウムメトキシド 2.8 g (51.3 ミリモル) を加え、氷冷下、トリフルオロアセトヒドロキシモイルプロミドエーテレート 5.0 g (18.8 ミリモル) のメタノール 20 ml 溶液を加えた。室温で 3 時間攪拌した。反応終了後、減圧下溶媒を留去し、水を加え、クロロホルムで抽出した。得られた有機層を食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒) で精製し、無色油状物質の 4-エトキシカルボニル-5-メチル-3-トリフルオロメチルイソキサゾール 2.9 g (収率 69.0%) を得た。

(<sup>1</sup>H-NMR 値 (CDCl<sub>3</sub>/TMS δ (ppm)) : 4.36 (2H, q), 2.77 (3H, s), 1.37 (3H, t)

<参考例 4 1>

(5-メチル-3-トリフルオロメチルイソキサゾール-4-イル)-メタノールの製造

水素化リチウムアルミニウム 0.16 g (4.2 ミリモル) の THF 15 ml 溶液を 0℃ に冷却し、4-エトキシカルボニル-5-メチル-3-トリフルオロメチルイソキサゾール 0.93 g (4.2 ミリモル) の THF 15 ml 溶液を徐々に加えた。0℃ で 1 時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチルを加えてしばらく攪拌した後、水を加え、しばらく攪拌した。減圧ろ過し、ろ液をジエチルエーテルで抽出した。得られた有機層を食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、(5-メチル-3-トリフルオロメチルイソキサゾール-4-イル)-メタノール 0.5 g (収率 60.0%) を得た。

(<sup>1</sup>H-NMR 値 (CDCl<sub>3</sub>/TMS δ (ppm)) : 4.60 (2H, d), 2.54 (3H, s), 1.66 (1H, br)

<参考例 4 2>

4-ブromoメチル-5-メチル-3-トリフルオロメチルイソキサゾールの製造

(5-メチル-3-トリフルオロメチルイソキサゾール-4-イル)-メタノール 0.

4.5 g (2.5ミリモル)のジエチルエーテル10ml溶液を0℃に冷却し、三臭化りん0.2 g (8.9ミリモル)を加えた。室温で1時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎジエチルエーテルで抽出した。得られた有機層を食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、4-ブロモメチル-5-メチル-3-トリフルオロメチルイソキサゾール0.5 g (収率74.0%)を得た。

(<sup>1</sup>H-NMR値 (CDCl<sub>3</sub>/TMS δ (ppm)) : 4.31 (2H, d), 2.51 (3H, s)

#### <参考例43>

(5-クロロ-3-メチルイソチアゾール-4-イル)-メタノールの製造

水素化リチウムアルミニウム0.42 g (11.0ミリモル)のTHF10ml溶液に、-30℃で5-クロロ-3-メチルイソチアゾール-4-カルボン酸エチルエステル2.06 g (10.0ミリモル)のTHF10ml溶液を滴下し、さらに同温度で1時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液に酢酸エチルを加えた後、水中にあげ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、(5-クロロ-3-メチルイソチアゾール-4-イル)-メタノール1.50 g (収率91.5%)を得た。

#### <参考例44>

4-クロロメチル-5-クロロ-3-メチルイソチアゾールの製造

(5-クロロ-3-メチルイソチアゾール-4-イル)-メタノール1.50 g (9.15ミリモル)のクロロホルム10ml溶液に、室温で塩化チオニル3.26 g (27.44ミリモル)を加え3時間攪拌した。反応終了確認後、減圧下溶媒を留去し、4-クロロメチル-5-クロロ-3-メチルイソチアゾール1.67 g (収率定量的)を得た。

#### <参考例45>

4-トリフルオロメチルニコチン酸メチルエステルの製造

4-トリフルオロメチルニコチン酸 4.6 g (24.1ミリモル)のN, N-ジメチルホルムアミド70ml溶液に、無水炭酸カリウム6.7 g (48.6ミリモル), ヨウ化メチル6.9 g (48.6ミリモル)を加え、室温で12時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水および食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒: ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒)で精製し、黄色油状物の4-トリフルオロメチルニコチン酸メチルエステル2.77 g (収率56.1%)を得た。

(<sup>1</sup>H-NMR値 (CDCl<sub>3</sub>/TMS δ (ppm)) : 9.11 (1H, s), 8.92 (1H, d), 7.64 (1H, d), 3.99 (3H, s)

#### <参考例46>

(4-トリフルオロメチルピリジン-3-イル)-メタノールの製造

水素化リチウムアルミニウム0.37 g (9.7ミリモル)のTHF100ml溶液を-50℃に冷却し、4-トリフルオロメチルニコチン酸メチルエステル2.0 g (9.8ミリモル)のTHF30ml溶液をゆっくり滴下し、更に-50℃で3時間攪拌した。反応終了確認後、酢酸エチルを加えて、しばらく攪拌した後、更に水を加え、再度しばらく攪拌した。反応混合物を減圧ろ過し、ろ液を酢酸エチルで抽出した。得られた有機

層を水および食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒：ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒)で精製し、黄色油状物の(4-トリフルオロメチルピリジン-3-イル)メタノール0.6 g(収率35.3%)を得た。

(<sup>1</sup>H-NMR値(CDCl<sub>3</sub>/TMS δ(ppm)) : 9.00(1H, s), 8.73(1H, d), 7.51(1H, d), 4.95(2H, s)

<参考例47>

3-ブロモメチル-4-トリフルオロメチルピリジンの製造

(4-トリフルオロメチルピリジン-3-イル)メタノール0.6 g(3.4ミリモル)のジエチルエーテル50 ml溶液を-30℃に冷却し、三臭化リン1.4 g(5.2ミリモル)を加え、更に室温で12時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水および食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、黄色油状物の3-ブロモメチル-4-トリフルオロメチルピリジン0.61 g(収率75.3%)を得た。

(<sup>1</sup>H-NMR値(CDCl<sub>3</sub>/TMS δ(ppm)) : 8.88(1H, s), 8.73(1H, d), 7.54(1H, d), 4.63(2H, s)

<参考例48>

5-ブロモ-4-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルピリミジンの製造

4-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン49.2 g(300.0ミリモル)の酢酸600 ml溶液に、室温で無水酢酸ナトリウム77.5 g(945.0ミリモル)を加えた。さらに45℃で反応溶液中に臭素50.3 g(315ミリモル)を徐々に加え、同温度で3時間攪拌した。反応終了確認後、減圧下溶媒を留去した。残渣を水にあげ、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をn-ヘキサンで洗浄し5-ブロモ-4-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン38.9 g(収率53.4%)を得た。

<参考例49>

5-ブロモ-4-クロロ-6-トリフルオロメチルピリミジンの製造

5-ブロモ-4-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン24.3 g(100.0ミリモル)をオキシ塩化リン18.5 g(120.0ミリモル)に懸濁させ、100℃で2時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を徐々に水にあげクロロホルムで抽出した。得られた有機層を水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、5-ブロモ-4-クロロ-6-トリフルオロメチルピリミジン21.5 g(収率82.4%)を得た。

<参考例50>

5-ブロモ-4-メトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジンの製造

5-ブロモ-4-クロロ-6-トリフルオロメチルピリミジン21.5 g(82.2ミリモル)のメタノール100 ml溶液に、室温でナトリウムメトキシド16.7 ml(28%メタノール溶液 86.4ミリモル)を加え攪拌した。反応終了確認後、減圧下溶媒を留去した。残渣を水にあげ、クロロホルムで抽出した。得られた有機層を水及び食塩



水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をn-ヘキサンで洗浄し、5-ブロモ-4-メトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン19.2g(収率91.0%)を得た。

<参考例51>

5-ブロモ-4-エトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジンの製造

5-ブロモ-4-クロロ-6-トリフルオロメチルピリミジン3.00g(11.48ミリモル)のエタノール50ml溶液に、室温でナトリウムエトキシド0.94g(13.77ミリモル)を加え攪拌した。反応終了確認後、減圧下溶媒を留去した。残渣を水にあけ、クロロホルムで抽出した。得られた有機層を水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し5-ブロモ-4-エトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン2.44g(収率82.9%)を得た。

<参考例52>

4-メトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン-5-カルボアルデヒドの製造

5-ブロモ-4-メトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン10.3g(40.0ミリモル)のテトラヒドロフラン100ml溶液に、-65~-60℃でn-ブチルリチウム30.0ml(1.6mol/l n-ヘキサン溶液48.0ミリモル)を徐々に加えた後、30分間攪拌した。さらに同温度で、ギ酸エチル3.6g(48.0ミリモル)を加えた後、同温度で3時間攪拌した。反応溶液を水中に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、4-メトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン-5-カルボアルデヒド1.3g(収率15.8%)を得た。

(<sup>1</sup>H-NMR値(CDCl<sub>3</sub>/TMS δ(ppm)) : 10.41(1H, q), 8.98(1H, s), 4.18(3H, s)

<参考例53>

4-エトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン-5-カルボアルデヒドの製造

5-ブロモ-4-エトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン5.76g(21.3ミリモル)のTHF250ml溶液を-78℃に冷却し、n-ブチルリチウム22.6ml(1.6mol/l n-ヘキサン溶液36.1ミリモル)を滴下し、40分間攪拌した。ギ酸メチル2.7g(45.1ミリモル)を加え、さらに1.5時間攪拌した。反応終了後、塩化アンモニウム水溶液を加え、ジエチルエーテルで抽出した。得られた有機層を食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒)で精製し、4-エトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン-5-カルボアルデヒド3.82g(収率81.6%)を得た。

(<sup>1</sup>H-NMR値(CDCl<sub>3</sub>/TMS δ(ppm)) : 10.41(1H, s), 8.95(1H, s), 4.63(2H, q), 1.48(3H, t)

<参考例54>

(4-メトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン-5-イル)-メタノールの製

造

4-メトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン-5-カルボアルデヒド 1.3 g (6.3ミリモル) のメタノール 30 ml 溶液に、室温で水素化ホウ素ナトリウム 0.24 g (6.3ミリモル) を徐々に加え 3 時間攪拌した。反応終了確認後、水中に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、(4-メトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン-5-イル)-メタノール 0.42 g (収率 32.1%) を得た。

(<sup>1</sup>H-NMR値 (CDCl<sub>3</sub>/TMS δ (ppm)) : 8.93 (1H, s), 4.81 (2H, s), 4.13 (3H, s), 2.26 (1H, br)

<参考例 5 5>

(4-エトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン-5-イル)-メタノールの製造

水素化ホウ素ナトリウム 1.7 g (45.7ミリモル) のメタノール 50 ml 溶液に、氷冷下、4-エトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン-5-カルボアルデヒド 3.82 g (17.2ミリモル) のメタノール 50 ml 溶液を加え、さらに 0℃ で 1 時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を水中に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、(4-エトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン-5-イル)-メタノール 3.77 g (収率 97.8%) を得た。

(<sup>1</sup>H-NMR値 (CDCl<sub>3</sub>/TMS δ (ppm)) : 8.80 (1H, s), 4.81 (2H, s), 4.59 (2H, q),

2.28 (1H, b), 1.48 (3H, t)

<参考例 5 6>

5-クロロメチル-4-メトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジンの製造

(4-メトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン-5-イル)-メタノール 0.42 g (2.02ミリモル) のクロロホルム 10 ml 溶液に、室温で塩化チオニル 1.19 g (10.1ミリモル) を加え 3 時間攪拌した。反応終了確認後、減圧下溶媒を留去し、5-クロロメチル-4-メトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン 0.45 g (収率 : 定量的) を得た。

<参考例 5 7>

5-プロモメチル-4-エトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジンの製造

(4-エトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン-5-イル)-メタノール 3.77 g (17.0ミリモル) のジエチルエーテル 50 ml 溶液を 0℃ に冷却し、三臭化りん 2.0 g (7.2ミリモル) を加えた。室温で 1 時間攪拌した。生じた塩をメタノールで溶解し、さらに 1 時間攪拌した。反応溶液を水中に注ぎジエチルエーテルで抽出した。得られた有機層を食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、5-プロモメチル-4-エトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジンの粗化合物を得た。

(<sup>1</sup>H-NMR値 (CDCl<sub>3</sub>/TMS δ (ppm)) : 8.79 (1H, s), 4.61 (2H, q), 4.55 (2H, s),

1.49 (3H, t)

## &lt;参考例58&gt;

4-メトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン-5-カルボアルデヒドの製造  
5-ブロモ-4-メトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン10.3g(40.0ミリモル)のテトラヒドロフラン100ml溶液に、-65~-60℃でn-ブチルリチウム(1.6mol/l n-ヘキサン溶液)30.0ml(48.0ミリモル)を徐々に加えた後、30分間攪拌した。さらに同温度で、ギ酸エチル3.6g(48.0ミリモル)を加えた後、同温度で3時間攪拌した。反応溶液を水中に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、4-メトキシ-6-トリフルオロメチルピリミジン-5-カルボアルデヒド1.3g(収率15.8%)を得た。

(<sup>1</sup>H-NMR値(CDCl<sub>3</sub>/TMS δ(ppm)) : 10.41(1H, q), 8.98(1H, s), 4.18(3H, s)

## &lt;参考例59&gt;

(2-クロロ-4-メチルピリジン-3-イル)メタノールの製造

水素化リチウムアルミニウム0.4g(10.0ミリモル)のテトラヒドロフラン30ml懸濁液に、-65~-60℃でメチル 2-クロロ-4-メチルニコチン酸1.9g(10.0ミリモル)のTHF5.0ml溶液を徐々に加えた後、30分間攪拌した。さらに-20℃で、1時間攪拌した。反応溶液を水中に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、(2-クロロ-4-メチルピリジン-3-イル)メタノール0.6g(収率38.2%)を得た。

(<sup>1</sup>H-NMR値(CDCl<sub>3</sub>/TMS δ(ppm)) : 8.19(1H, d), 7.08(1H, d), 4.85(2H, s), 2.49(3H, s)

## &lt;参考例60&gt;

3-アセチル-4-クロロメチル-2,5-ジクロロチオフェンの製造

3-アセチル-2,5-ジクロロチオフェン5.0g(32.4ミリモル)のクロロメチルメチルエーテル26ml(323.0ミリモル)溶液に、氷冷下10℃での四塩化チタン(2mol/lジクロロメタン溶液)33ml(66.0ミリモル)を滴下した。その後室温で2時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を氷水中に注ぎクロロホルムで抽出した。得られた有機層を重曹及び水、食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒：ヘキサン/酢酸エチル=9/1)で精製し、黄色結晶の3-アセチル-4-クロロメチル-2,5-ジクロロチオフェン2.6g(収率39.7%)を得た。

(<sup>1</sup>H-NMR値(CDCl<sub>3</sub>/TMS δ(ppm)) : 4.70(2H, s), 2.56(3H, s), 2.54(3H, s), 2.39(3H, s)

## &lt;参考例61&gt;

3-ブロモ-2-ブロモメチルベンゾフランの製造

3-ブロモ-2-メチルベンゾフラン2.8g(13.3ミリモル)のモノクロロベンゼン30ml溶液に、N-ブロモコハク酸イミド2.7g(15.3ミリモル)及びアゾビ

スイソブチロニトリル 0.4 g (2.7 ミリモル) を加えた後、80℃で30分間攪拌した。原料消失を確認した後、反応溶液を室温にまで冷却した。不溶物を濾別し、濾液を減圧下溶媒を留去した。残渣を水中に注ぎ酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水及び食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、3-ブロモ-2-ブロモメチルベンゾフラン 3.0 g (収率 79.0%) を得た。

#### <参考例 6 2>

1-ジフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-カルボン酸エチルエステルの製造  
 1H-ピラゾール-4-カルボン酸エチルエステル 3.0 g (21.4 ミリモル) の N,N-ジメチルホルムアミド 100 ml 溶液に、無水炭酸カリウム 6.0 g (43.5 ミリモル) を加え、クロロジフルオロメタンを反応溶液に吹き込み、130~140℃で3時間攪拌した。反応終了確認後、反応溶液を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を水および食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒) で精製し、無色透明油状物の 1-ジフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-カルボン酸エチルエステル 1.67 g (収率 41.0%) を得た。  
 (<sup>1</sup>H-NMR 値 (CDCl<sub>3</sub>/TMS δ (ppm)) : 8.32 (1H, s), 8.04 (1H, s), 7.20 (1H, t), 4.32 (2H, q), 1.37 (3H, t)

次に、実施例を示す。以下の例では部は重量部を示す。

#### <製剤例 1> 水和剤

化合物番号 3-0002 の 5 部、シアナジンの 40 部にポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルの 0.5 部、アルキルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩の 0.5 部、珪藻土の 12 部、クレーの 42 部を混合粉碎し、水和剤を得る。

混合比、気象条件、製剤形態、施用時期、施用方法、施用場所、防除対象雑草、対象作物により変わり得るが、1ヘクタール当り有効成分化合物の合計量として、通常 50~1500 g である。乳剤、水和剤、懸濁剤等は、その所定量を 1ヘクタール当り通常 100~1000 リットルの水で希釈して施用する。

次に試験例をあげて本発明の除草剤組成物の奏する効果を説明する。

#### <試験例 1> 畑地土壌処理による雑草に対する除草効果試験

縦、幅、深さがいずれも 11 cm のプラスチックポットに畑土壌を充填し、トウモロコシ、エノコログサ、シロザの種子を播種して覆土した。製剤例 1 に準じて調製した水和剤を有効成分が所定量になるよう秤り取り、水で希釈し、10アール当り 100 リットルの散布水量で小型噴霧器を用いて土壌表面に均一に散布した。その後、温室内で育成し、処理 30 日目に表 15 の基準に従って、除草効果を調査した。結果を表 16 及び表 17 に示す。

表 1 5

指数	指数 除草効果(生育抑制程度)及び薬害
10	100%の抑制の除草効果、薬害
9	90%以上99%以下の除草効果、薬害
8	80%以上89%以下の除草効果、薬害
7	70%以上79%以下の除草効果、薬害
6	60%以上69%以下の除草効果、薬害
5	50%以上59%以下の除草効果、薬害
4	40%以上49%以下の除草効果、薬害
3	30%以上39%以下の除草効果、薬害
2	20%以上29%以下の除草効果、薬害
1	10%以上19%以下の除草効果、薬害
0	0%以上9%以下の除草効果、薬害

表 16

化合物	薬量 (g a.i./ha)	除草効果		
		トウモロコシ	エノコログサ	シロザ
3-0002	32	0	5	2
シアナジン	500	0	1	2
3-0002+シアナジン	32+500	0	10	7
3-0004	32	0	3	2
シアナジン	500	0	1	2
3-0004+シアナジン	32+500	0	9	7
3-0005	32	0	2	2
シアナジン	500	0	1	2
3-0005+シアナジン	32+500	0	9	6
3-0010	16	0	2	2
シアナジン	500	0	1	2
3-0010+シアナジン	16+500	0	10	8
3-0011	16	0	3	2
シアナジン	500	0	1	2
3-0011+シアナジン	16+500	0	10	8
3-0012	16	0	2	1
シアナジン	500	0	1	2
3-0012+シアナジン	16+500	0	9	7
3-0013	16	0	2	2
シアナジン	500	0	1	2
3-0013+シアナジン	16+500	0	9	7
3-0014	32	0	2	2
シアナジン	500	0	1	2
3-0014+シアナジン	32+500	0	9	8
3-0015	32	0	3	3
シアナジン	500	0	1	2
3-0015+シアナジン	32+500	0	9	8
3-0016	16	0	3	3
シアナジン	500	0	1	2
3-0016+シアナジン	16+500	0	10	9
3-0017	16	0	3	3
シアナジン	500	0	1	2
3-0017+シアナジン	16+500	0	9	9
3-0018	16	0	3	3
シアナジン	500	0	1	2
3-0018+シアナジン	16+500	0	10	9
4-0001	32	0	2	1
シアナジン	500	0	1	2
4-0001+シアナジン	32+500	0	8	7

表 1 7

化合物	薬量 (g a.i./ha)	除草効果		
		トウモロコシ	エノコログサ	シロザ
4-0002	32	0	3	2
シアナジン	500	0	1	2
4-0002+シアナジン	32+500	0	9	7
2-0001	32	0	2	1
シアナジン	500	0	1	2
2-0001+シアナジン	32+500	0	8	7
8-0001	16	0	2	1
シアナジン	500	0	1	2
8-0001+シアナジン	16+500	0	9	7
3-0039	16	0	3	3
シアナジン	500	0	1	2
3-0039+シアナジン	16+500	0	10	9
3-0188	16	0	3	2
シアナジン	500	0	1	2
3-0188+シアナジン	16+500	0	10	9
3-0190	16	0	3	1
シアナジン	500	0	1	2
3-0190+シアナジン	16+500	0	10	9

〈試験例 2〉 畑地土壌処理による雑草に対する除草効果試験

縦、幅、深さがいずれも 11 cm のプラスチックポットに畑土壌を充填し、トウモロコシ、イチビの種子を播種して覆土した。製剤例 1 に準じて調製した水和剤を有効成分が所定量になるよう秤り取り、水で希釈し、10 アール当たり 100 リットルの散布水量で小型噴霧器を用いて土壌表面に均一に散布した。その後、温室内で育成し、処理 30 日目に表 15 の基準に従って、除草効果を調査した。結果を表 18 に示す。

表 1 8

化合物	薬量 (g a.i./ha)	トウモロコシ	イチビ
化合物 3-188	16	0	2
化合物 3-188	32	0	2
アトラジン	125	0	1
化合物 3-188 アトラジン	16+125	0	7
化合物 3-188 アトラジン	32+125	0	10

#### 産業上の利用性

一般式〔I〕で表される化合物にA群から選ばれる1種以上の化合物とを含む本発明の除草剤組成物は、各単剤で得られる活性の単純な合計に留まらず、相乗的に殺草効果が発揮される。従って、畑地において問題となる種々の雑草、例えばイヌビエ、メヒシバ、エノコログサ、スズメノカタビラ、ジョンソングラス、ノスズメノテッポウ、野生エンバク等のイネ科雑草をはじめ、オオイヌタデ、アオビユ、シロザ、ハコベ、イチビ、アメリカキンゴジカ、アメリカツノクサネム、ブタクサ、アサガオの広葉雑草、ハマスゲ、キハマスゲ、ヒメクグ、カヤツリグサ、コゴメガヤツリ等の多年生および1年生カヤツリグサ科雑草の発芽前から生育期の広い範囲にわたって低薬量で優れた除草効果を発揮する。

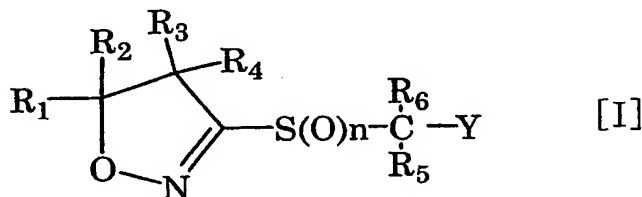
更に、水田に発生するタイヌビエ、タマガヤツリ、コナギ、アゼナ等の1年生雑草及びミズガヤツリ、クログワイ、ホタルイ等の多年生雑草についても発芽前から生育期の広い範囲にわたって低薬量で防除することができる。

一方、本発明の除草剤組成物は、作物に対する安全性も高く、中でもイネ、コムギ、オオムギ、トウモロコシ、グレインソルガム、ダイズ、ワタ、テンサイ、芝、果樹等に対して高い安全性を示す。



## 請 求 の 範 囲

1. 一般式 [I] で示されるイソオキサゾリン誘導体又はその塩と、[A群] から選ばれる一種以上の化合物とを有効成分として含有することを特徴とする除草剤組成物。



{式中、

R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、独立して、水素原子、C1～C10アルキル基、C3～C8シクロアルキル基又はC3～C8シクロアルキルC1～C3アルキル基を示すか、或いはR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とが一緒になって、これらの結合した炭素原子と共にC3～C7のスピロ環を示し、

R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、独立して、水素原子、C1～C10アルキル基又はC3～C8シクロアルキル基を示すか、或いはR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>とが一緒になって、これらの結合した炭素原子と共にC3～C7のスピロ環を示し、さらにR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>はこれらの結合した炭素原子と共に5～8員環を形成することもでき、

R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は、独立して、水素原子又はC1～C10アルキル基を示し、

Yは窒素原子、酸素原子及び硫黄原子より選択される任意のヘテロ原子を有する5～6員の芳香族ヘテロ環基又は芳香族ヘテロ縮合環基を示し、これらのヘテロ環基は置換基群αより選択される、0～6個の同一又は相異なる基で置換されていてもよく、又、隣接したアルキル基同士、アルコキシ基同士、アルキル基とアルコキシ基、アルキル基とアルキルチオ基、アルキル基とアルキルスルホニル基、アルキル基とモノアルキルアミノ基又はアルキル基とジアルキルアミノ基が2個結合して1～4個のハロゲン原子で置換されてもよい5～8員環を形成されていてもよく、又、これらのヘテロ環基のヘテロ原子が窒素原子の時は酸化されてN-オキシドになってもよく、

nは0～2の整数を示す。

「置換基群α」

水酸基、チオール基、ハロゲン原子、C1～C10アルキル基、置換基群βより選択される任意の基でモノ置換されたC1～C10アルキル基、C1～C4ハロアルキル基、C3～C8シクロアルキル基、C1～C10アルコキシ基、置換基群γより選択される任意の基でモノ置換されたC1～C10アルコキシ基、C1～C4ハロアルコキシ基、C3～C8シクロアルキルオキシ基、C3～C8シクロアルキルC1～C3アルキルオキシ基、C1～C10アルキルチオ基、置換基群γより選択される任意の基でモノ置換されたC1～C10アルキルチオ基、C1～C4ハロアルキルチオ基、C2～C6アルケニル基、C2～C6アルケニルオキシ基、C2～C6アルキニル基、C2～C6アルキニルオキシ基、C1～C10アルキルス

ルフィニル基、置換基群  $\gamma$  より選択される任意の基でモノ置換された C1~C10 アルキルスルフィニル基、C1~C10 アルキルスルホニル基、置換基群  $\gamma$  より選択される任意の基でモノ置換された C1~C10 アルキルスルホニル基、C1~C4 ハロアルキルスルフィニル基、置換基群  $\gamma$  より選択される任意の基でモノ置換された C1~C10 アルキルスルホニルオキシ基、C1~C4 ハロアルキルスルホニル基、C1~C10 アルキルスルホニルオキシ基、C1~C4 ハロアルキルスルホニルオキシ基、置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよいフェノキシ基、置換されていてもよいフェニルチオ基、置換されていてもよい芳香族ヘテロ環基、置換されていてもよい芳香族ヘテロ環オキシ基、置換されていてもよい芳香族ヘテロ環チオ基、置換されていてもよいフェニルスルフィニル基、置換されていてもよいフェニルスルホニル基、置換されていてもよい芳香族ヘテロ環スルホニル基、置換されていてもよいフェニルスルホニルオキシ基、アシル基、C1~C4 ハロアルキルカルボニル基、置換されていてもよいベンジルカルボニル基、置換されていてもよいベンゾイル基、カルボキシ基、C1~C10 アルコキシカルボニル基、置換されていてもよいベンジルオキシカルボニル基、置換されていてもよいフェノキシカルボニル基、シアノ基、カルバモイル基（該基の窒素原子は同一又は異なって、C1~C10 アルキル基又は置換されていてもよいフェニル基で置換されていてもよい。）、C1~C6 アシルオキシ基、C1~C4 ハロアルキルカルボニルオキシ基、置換されていてもよいベンジルカルボニルオキシ基、置換されていてもよいベンゾイルオキシ基、ニトロ基、アミノ基（該基の窒素原子は同一又は異なって、C1~C10 アルキル基、置換されていてもよいフェニル基、C1~C6 アシル基、C1~C4 ハロアルキルカルボニル基、置換されていてもよいベンジルカルボニル基、置換されていてもよいベンゾイル基、C1~C10 アルキルスルホニル基、C1~C4 ハロアルキルスルホニル基、置換されていてもよいベンジルスルホニル基又は置換されていてもよいフェニルスルホニル基で置換されていてもよい。）

「置換基群  $\beta$ 」

水酸基、C3~C8 シクロアルキル基（該基はハロゲン原子又はアルキル基で置換されてもよい）、C1~C10 アルコキシ基、C1~C10 アルキルチオ基、C1~C10 アルキルスルホニル基、C1~C10 アルコキシカルボニル基、C2~C6 ハロアルケニル基、アミノ基（該基の窒素原子は同一又は異なって、C1~C10 アルキル基、C1~C6 アシル基、C1~C4 ハロアルキルカルボニル基、C1~C10 アルキルスルホニル基、C1~C4 ハロアルキルスルホニル基で置換されていてもよい）、カルバモイル基（該基の窒素原子は同一又は異なって、C1~C10 アルキル基で置換されていてもよい）、C1~C6 アシル基、C1~C4 ハロアルキルカルボニル基、C1~C10 アルコキシイミノ基、シアノ基、置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよいフェノキシ基。

「置換基群  $\gamma$ 」

C1~C10 アルコキシカルボニル基、置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよい芳香族ヘテロ環基、シアノ基、カルバモイル基（該基の窒素原子は同一又は異なって、C1~C10 アルキル基で置換されていてもよい。）}

## [A群]

アトラジン、シマジン、シアナジン、イソキサフルトール、メソトリオン、フルメツラム、イマゼタピル、イマザピル、ジカンバ、クロピラリド、プロスルフロン、ハロスルフロン・メチル、リムスルフロン、ベンタゾン、カルフェントラゾン・エチル、メトリブジン、チフェンスルフロン・メチル、ニコスルフロン、プリミスルフロン、クロランスラム・メチル、グルホシネート、グリホセート、スルホセート、ペンディメタリン、リニュロン、プロメトリン、ジフルフェニカン、フルミオキサジン、及びメトラクロール。

2. イソオキサゾリン誘導体又はその塩が、一般式〔1〕において、0～6個の同一又は相異なる基で置換されていてもよいヘテロ環上の置換基群 $\alpha$ が、水酸基、ハロゲン原子、C1～C10アルキル基、置換基群 $\beta$ より選択される任意の基でモノ置換されたC1～C10アルキル基、C1～C4ハロアルキル基、C3～C8シクロアルキル基、C1～C10アルコキシ基、置換基群 $\gamma$ より選択される任意の基でモノ置換されたC1～C10アルコキシ基、C1～C4ハロアルコキシ基、C3～C8シクロアルキルオキシ基、C3～C8シクロアルキルC1～C3アルキルオキシ基、C1～C10アルキルチオ基、置換基群 $\gamma$ より選択される任意の基でモノ置換されたC1～C10アルキルチオ基、C1～C4ハロアルキルチオ基、C2～C6アルケニル基、C2～C6アルケニルオキシ基、C2～C6アルキニル基、C2～C6アルキニルオキシ基、C1～C10アルキルスルホニル基、C1～C4ハロアルキルスルホニル基、置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよいフェノキシ基、置換されていてもよいフェニルチオ基、置換されていてもよい芳香族ヘテロ環基、置換されていてもよい芳香族ヘテロ環オキシ基、置換されていてもよい芳香族ヘテロ環チオ基、置換されていてもよいフェニルスルホニル基、置換されていてもよい芳香族ヘテロ環スルホニル基、C1～C6アシル基、C1～C4ハロアルキルカルボニル基、置換されていてもよいベンジルカルボニル基、置換されていてもよいベンゾイル基、カルボキシ基、C1～C10アルコキシカルボニル基、シアノ基、カルバモイル基（該基の窒素原子は同一又は異なって、C1～C10アルキル基又は置換されていてもよいフェニル基で置換されていてもよい。）、ニトロ基、アミノ基（該基の窒素原子は同一又は異なって、C1～C10アルキル基、置換されていてもよいフェニル基、C1～C6アシル基、C1～C4ハロアルキルカルボニル基、置換されていてもよいベンジルカルボニル基、置換されていてもよいベンゾイル基、C1～C10アルキルスルホニル基、C1～C4ハロアルキルスルホニル基、置換されていてもよいベンジルスルホニル基又は置換されていてもよいフェニルスルホニル基で置換されていてもよい。）であるか、或いは隣接したアルキル基同士、アルコキシ基同士、アルキル基とアルコキシ基、アルキル基とアルキルチオ基、アルキル基とアルキルスルホニル基、アルキル基とモノアルキルアミノ基又はアルキル基とジアルキルアミノ基が2個結合して1～4個のハロゲン原子で置換されてもよい5～8員環を形成されていてもよい請求項1に記載の除草剤組成物。

3. イソオキサゾリン誘導体又はその塩が、一般式〔1〕において、0～6個の同一

又は相異なる基で置換されていてもよいヘテロ環上の置換基群  $\alpha$  がハロゲン原子、C1～C10アルキル基、C1～C4ハロアルキル基、C1～C10アルコキシC1～C3アルキル基、C3～C8シクロアルキル基（該基はハロゲン原子又はアルキル基で置換されてもよい）、C1～C10アルコキシ基、C1～C4ハロアルコキシ基、C3～C8シクロアルキルC1～C3アルキルオキシ基、置換されていてもよいフェノキシ基、C1～C10アルキルチオ基、C1～C10アルキルスルホニル基、アシル基、C1～C4ハロアルキルカルボニル基、C1～C10アルコキシカルボニル基、シアノ基又はカルバモイル基（該基の窒素原子は同一又は異なってC1～C10アルキル基で置換されていてもよい）である請求項2に除草剤組成物。

4. イソオキサゾリン誘導体又はその塩が、一般式〔1〕において、 $R^1$ 及び $R^2$ が、同一又は異なってメチル基もしくはエチル基、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 及び $R^6$ が水素原子である請求項1、2又は3に記載の除草剤組成物。

5. イソオキサゾリン誘導体又はその塩が、一般式〔1〕において、Yが窒素原子、酸素原子及び硫黄原子より選択される任意のヘテロ原子を有する5員環又は6員環の芳香族ヘテロ環基である請求項1、2、3又は4に記載の除草剤組成物。

6. イソオキサゾリン誘導体又はその塩が、一般式〔1〕において、Yがチエニル基、ピラゾリル基、イソキサゾリル基、イソチアゾリル基、ピリジル基又はピリミジニル基である請求項5に記載の除草剤組成物。

7. イソオキサゾリン誘導体又はその塩が、一般式〔1〕において、Yがチオフェン-3-イル基、ピラゾール-4-イル基、ピラゾール-5-イル基、イソオキサゾール-4-イル基、イソチアゾール-4-イル基、ピリジン-3-イル基又はピリミジン-5-イル基である請求項6に記載の除草剤組成物。

8. イソオキサゾリン誘導体又はその塩が、一般式〔1〕において、Yがチオフェン-3-イル基で、置換基群  $\alpha$  がチオフェン環の2及び4位に必ず置換した請求項7に記載の除草剤組成物。

9. イソオキサゾリン誘導体又はその塩が、一般式〔1〕において、Yがピラゾール-4-イル基で、置換基群  $\alpha$  がピラゾール環の3及び5位に、さらに1位に水素原子、C1～C10アルキル基、置換基群  $\beta$  より選択される任意の基でモノ置換されたC1～C10アルキル基、C1～C4ハロアルキル基、C3～C8シクロアルキル基、C2～C6アルケニル基、C2～C6アルキニル基、C1～C10アルキルスルフィニル基、C1～C10アルキルスルホニル基、置換基群  $\gamma$  より選択される任意の基でモノ置換されたC1～C10アルキルスルホニル基、C1～C4ハロアルキルスルホニル基、置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよい芳香族ヘテロ環基、置換されていてもよいフェニルスルホニ

ル基、置換されていてもよい芳香族ヘテロ環スルホニル基、アシル基、C1～C4ハロアルキルカルボニル基、置換されていてもよいベンジルカルボニル基、置換されていてもよいベンゾイル基、C1～C10アルコキシカルボニル基、置換されていてもよいベンジロキシカルボニル基、置換されていてもよいフェノキシカルボニル基、カルバモイル基（該基の窒素原子は同一又は異なって、C1～C10アルキル基又は置換されていてもよいフェニル基で置換されていてもよい）、アミノ基（該基の窒素原子は同一又は異なって、C1～C10アルキル基、置換されていてもよいフェニル基、アシル基、C1～C4ハロアルキルカルボニル基、置換されていてもよいベンジルカルボニル基、置換されていてもよいベンゾイル基、C1～C10アルキルスルホニル基、C1～C4ハロアルキルスルホニル基、置換されていてもよいベンジルスルホニル基又は置換されていてもよいフェニルスルホニル基で置換されていてもよい）が必ず置換した請求項7に記載の除草剤組成物。

10. イソオキサゾリン誘導体又はその塩が、一般式[1]において、Yがピラゾール-5-イル基で、置換基群 $\alpha$ がピラゾール環の4位に、さらに1位に水素原子、C1～C10アルキル基、置換基群 $\beta$ より選択される任意の基でモノ置換されたC1～C10アルキル基、C1～C4ハロアルキル基、C3～C8シクロアルキル基、C2～C6アルケニル基、C2～C6アルキニル基、C1～C10アルキルスルフィニル基、C1～C10アルキルスルホニル基、置換基群 $\gamma$ より選択される任意の基でモノ置換されたC1～C10アルキルスルホニル基、C1～C4ハロアルキルスルホニル基、置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよい芳香族ヘテロ環基、置換されていてもよいフェニルスルホニル基、置換されていてもよい芳香族ヘテロ環スルホニル基、アシル基、C1～C4ハロアルキルカルボニル基、置換されていてもよいベンジルカルボニル基、置換されていてもよいベンゾイル基、C1～C10アルコキシカルボニル基、置換されていてもよいベンジロキシカルボニル基、置換されていてもよいフェノキシカルボニル基、カルバモイル基（該基の窒素原子は同一又は異なって、C1～C10アルキル基又は置換されていてもよいフェニル基で置換されていてもよい）、アミノ基（該基の窒素原子は同一又は異なって、C1～C10アルキル基、置換されていてもよいフェニル基、アシル基、C1～C4ハロアルキルカルボニル基、置換されていてもよいベンジルカルボニル基、置換されていてもよいベンゾイル基、C1～C10アルキルスルホニル基、C1～C4ハロアルキルスルホニル基、置換されていてもよいベンジルスルホニル基又は置換されていてもよいフェニルスルホニル基で置換されていてもよい）が必ず置換した請求項7に記載の除草剤組成物。

11. イソオキサゾリン誘導体又はその塩が、一般式[1]において、Yがイソオキサゾール-4-イル基で、置換基群 $\alpha$ がイソオキサゾール環の3位及び5位に必ず置換した請求項7に記載の除草剤組成物。

12. イソオキサゾリン誘導体又はその塩が、一般式[1]において、Yがイソチアゾ

ールー 4 -イル基で、置換基群  $\alpha$  がイソチアゾール環の 3 位及び 5 位に必ず置換した請求項 7 に記載の除草剤組成物。

13. イソオキサゾリン誘導体又はその塩が、一般式 [1] において、Y がピリジン-3-イル基で、置換基群  $\alpha$  がピリジン環の 2 位及び 4 位に必ず置換した請求項 7 に記載の除草剤組成物。

14. イソオキサゾリン誘導体又はその塩が、一般式 [1] において、Y がピリミジン-5-イル基で、置換基群  $\alpha$  がピリミジン環の 4 位及び 6 位に必ず置換した請求項 7 に記載の除草剤組成物。

15. イソオキサゾリン誘導体又はその塩が、一般式 [1] において、n が 2 の整数である請求項 1 ~ 14 のいずれかに記載の除草剤組成物。

16. [A群] の化合物が、アトラジン、シアナジン、シマジン、及びプロメトリンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 ~ 14 のいずれかに記載の除草剤組成物。

17. [A群] の化合物が、グリホサート、グルホシネート、リニュロン、及びフルメツラムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 ~ 14 のいずれかに記載の除草剤組成物。

18. イソオキサゾリン誘導体又はその塩が、請求項 9 に記載の化合物であり、かつ [A群] の化合物が、アトラジン、シアナジン、シマジン、プロメトリン、グリホサート、グルホシネート、リニュロン、フルメツラム、メトリブジン、イソキサフルトール、メソトリオン、ジフルフェニカン、ペンディメタリン及びフルミオキサジンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である除草剤組成物。

19. イソオキサゾリン誘導体又はその塩が、請求項 9 に記載の化合物であり、かつ [A群] の化合物が、アトラジン、シアナジン、シマジン、及びプロメトリンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である除草剤組成物。

20. イソオキサゾリン誘導体又はその塩が、請求項 9 に記載の化合物であり、かつ [A群] の化合物が、グリホサート、グルホシネート、リニュロン、及びフルメツラムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である除草剤組成物。

21. 式 [I] で表されるイソオキサゾリン誘導体又はその塩 1 重量部に対して、A群に示した化合物の一種以上が 0.001 ~ 100 重量部含有される、請求項 1 ~ 20 に記載の除草剤組成物。

22. 式 [I] で表されるイソオキサゾリン誘導体又はその塩と、A群より選ばれる少なくとも1種の化合物との合計量として0.5～90重量%含有する製剤で施用される、請求項1～21に記載の除草剤組成物。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10073

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> A01N43/80, 43/82, 37/40, 41/10, 43/40, 43/50, 43/653,  
43/70, 43/88, 43/90, 47/36, 57/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> A01N43/80, 43/82, 37/40, 41/10, 43/40, 43/50, 43/653,  
43/70, 43/88, 43/90, 47/36, 57/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-328483 A (Sankyo Co., Ltd.), 22 December, 1997 (22.12.97), (Family: none)	1-22
A	JP 8-225548 A (Sankyo Co., Ltd.), 03 September, 1996 (03.09.96), (Family: none)	1-22
A	WO 92/22204 A1 (ROQUETTE FRERES), 23 December, 1992 (23.12.92), & EP 542973 A1 & JP 6-500572 A & US 6037311 A	1-22
P, A	WO 02/62770 A1 (Kumiai Chemical Industry Co., Ltd.), 15 August, 2002 (15.08.02), & JP 2002-308857 A	1-22

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
22 October, 2003 (22.10.03)

Date of mailing of the international search report  
11 November, 2003 (11.11.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10073

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	WO 03/00686 A1 (Kumiai Chemical Industry Co., Ltd.), 03 January, 2003 (03.01.03), (Family: none)	1-22
P,A	WO 03/10165 A1 (Kumiai Chemical Industry Co., Ltd.), 06 February, 2003 (06.02.03), (Family: none)	1-22

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> A01N43/80, 43/82, 37/40, 41/10, 43/40, 43/50,  
43/653, 43/70, 43/88, 43/90, 47/36, 57/20

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> A01N43/80, 43/82, 37/40, 41/10, 43/40, 43/50,  
43/653, 43/70, 43/88, 43/90, 47/36, 57/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 9-328483 A(三共株式会社) 1997.12.22 (ファミリーなし)	1-22
A	JP 8-225548 A(三共株式会社) 1996.09.03 (ファミリーなし)	1-22
A	WO 92/22204 A1(ROQUETTE FRERES) 1992.12.23 & EP 542973 A1 & JP 6-500572 A & US 6037311 A	1-22
P, A	WO 02/62770 A1(クミアイ化学工業株式会社) 2002.08.15 & JP 2002-308857 A	1-22

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.10.03

国際調査報告の発送日

11.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

松本 直子



4H

9546

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1998年7月)